

Untersuchung von Kristallfeldeffekten in Metallen
durch Elektronenspinresonanzmessungen am Gd^{3+} in
Scandium- und Lutetiumeinkristallen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Johannes Nagel
aus Klessengrund

- Februar 1976 -

Untersuchung von Kristallfeldeffekten in Metallen
durch Elektronenspinresonanzmessungen am Gd^{3+} in
Scandium- und Lutetiumeinkristallen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Johannes Nagel
aus Klessengrund

- Februar 1976 -



1. Gutachter: Prof. Dr. S. Hüfner
2. Gutachter: Prof. Dr. S. Wilking

Tag der Promotion: 22.4.1976

Inhaltsverzeichnis:

Zusammenfassung	4
Verzeichnis der in dieser Arbeit verwendeten Symbole	6
1. Einleitung	8
2. Überblick über bisherige Messungen von Kristallfeldeffekten	10
3. Ziel dieser Arbeit	12
4. Theoretische Grundlagen	14
4.1 Anwendung auf die Systeme Sc:Gd und Lu:Gd	19
4.2 Die sf-Austausch-Wechselwirkung	21
5. Die Wirtsmetalle Scandium und Lutetium	25
6. Probenherstellung	24
6.1 Herstellung der Scandium Einkristalle	24
6.2 Herstellung der Lutetium-Proben	27
7. Versuchsanordnung und Durchführung	29
8. Magnetisierungsmessungen	31
8.1 Messung der Wirtssuszeptibilität	31
8.2 Abschätzung der Spinsuszeptibilitäten	31
8.3 Magnetisierung der dotierten Proben	34
9. Zur Auswertung	36
10. Fehlerbetrachtung	38
11. ESR-Messungen am Sc:Gd	39
11.1 Analyse der Resonanzfeldmeßwerte	40
11.2 Analyse der inhomogenen Linienverbreiterung	43
11.3 Messung der homogenen Linienverbreiterung	45
11.4 Diskussion der inhomogenen Linienverbreiterung und Abschätzung der Korringarate	46
11.5 Abschätzung der isothermen g-Verschiebung aus den Resonanzfeldmessungen	48
11.6 Diskussion des "bottleneck"-Verhaltens	49
12. ESR-Messungen am Lu:Gd	53
13. Zusammenfassung und Diskussion	56
Abbildungen	63
Literaturverzeichnis	82



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549024_0052

Zusammenfassung

Es wurden an mit Gadolinium dotierten Scandium- und Lutetium-einkristallen winkelabhängige ESR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen und Meßfrequenzen (X- und Q-Band) durchgeführt. Dabei wurde stets eine einzelne unaufgespaltene Resonanzlinie beobachtet, deren Lage und Breite sich stark mit dem Winkel zwischen c-Achse und äußerem Feld H_0 änderte. Diese für die meisten Orientierungen lorentzförmige Linie kann als austauschverschmälerte Feinstruktur erklärt werden. Die Winkel-, Temperatur- und Meßfrequenzabhängigkeit von Resonanzfeld und Linienbreite konnte gut mit der von Plefka entwickelten Theorie über den "Einfluß von Kristallfeldern auf ESR-Spektren lokalisierter magnetischer Momente in Metallen" erklärt werden. Es zeigte sich dabei, daß die Kristallfeldaufspaltung des S-Grundzustandes des Gd^{3+} in den hexagonalen Wirtsmetallen Sc und Lu durch einen axialen Kristallfeldparameter $D=b_2^0$ beschrieben werden kann, für den sich die folgenden Werte ergaben:

Scandium: $D = -330(30) \text{ G}$

Lutetium: $D = -63(6) \text{ G}$

Starke Gegensätze zeigte das dynamische Verhalten der beiden Systeme. Bei Lu:Gd befanden sich bei allen untersuchten Konzentrationen die Leitungselektronen im isothermen Gleichgewicht mit dem Gitter. Die g-Verschiebung ergab sich zu $\Delta g_0 = 0.12(1)$ und die Korringarate zu $\Delta H_{\text{Korr}}/T = 80(8) \text{ G/K}$. Das System Sc:Gd dagegen befand sich für alle Konzentrationen gleich stark im "bottleneck" und ist gekennzeichnet durch eine sehr kleine Leitungselektronen-Gitterrelaxationsrate.

Wegen der relativen Größe von D und des "bottleneck"-Verhaltens konnte beim System Sc:Gd erstmals eine von der Theorie vorhergesagte Abweichung des Resonanzfeldes vom gemeinsamen Schwerpunkt der Feinstrukturlinien beobachtet werden, die durch Kopplung an die Leitungselektronen zustande kommt. Aus dieser Abweichung konnte eine isotherme g-Verschiebung $\Delta g_0 = 0.13(3)$ abgeschätzt werden.

Eine Untersuchung der austauschverschmälerten Linienbreiten ergab, daß nicht nur die Wechselwirkung von Gd mit den Leitungselektronen zur Verschmälerung beiträgt, sondern auch Gd-Spin-Spin-Wechselwirkungen eine Rolle spielten. Aus dem konzentrationsunabhängigen Beitrag zum "narrowing" konnte ein Wert für die isotherme Korringarate abgeschätzt werden:

$$\Delta H_{\text{Korr}}/T = 200(40) \text{ G/K.}$$

Verzeichnis der in dieser Arbeit verwendeten Symbole

μ_B		Bohrsches Magneton
k		Boltzmannkonstante
β	$= \frac{1}{kT}$	reziproke thermische Energie
ω_0	$= \frac{g\mu}{\hbar} B H_0$	Resonanzfrequenz (für verschwindendes KF)
ω_M		Resonanzfrequenz für den KF-Übergang $M \leftrightarrow M-1$
ω_{res}		Resonanzfrequenz des austauschverschmälerten Feinstrukturspektrums
H_0	$= \frac{\hbar}{g\mu_B} \omega_0$	Resonanzfeld (für verschwindendes KF)
H_{res}		Resonanzfeld des austauschverschmälerten Feinstrukturspektrums
g_1		g-Faktor des freien Ions
g		g-Faktor der Resonanz
g_0		g-Faktor der Resonanz im isothermen Gleichgewicht
Δg	$= g - g_1$	g-Verschiebung
Δg_0	$= g_0 - g_1$	g-Verschiebung im isothermen Gleichgewicht
a	$= \Delta g \omega_0$	"g-Verschiebung" in Frequenzeinheiten
a_0	$= \Delta g_0 \omega_0$	isotherme "g-Verschiebung" in Frequenzeinh.
ΔH		Linienbreite der Resonanz
ΔH_h		homogene Linienbreite
ΔH_{korr}		homogene Linienbreite im isothermen Fall

ΔH_{res}		Restlinienbreite ($T=0$) der Resonanz
b	$= \frac{\Delta H_h}{T}$	homogene, thermische Linienverbreiterung
δ_{1e}		Relaxationsrate vom lokalisierten Moment zu den Leitungselektronen (Korringarate)
δ_{e1}		Relaxationsrate von den Leitungselektronen zum lokalisierten Moment (Overhauserate)
δ_{eL}	$= \delta_{eL}^O + \delta_{eL}^{\text{Gd}}$	Relaxationsrate von den Leitungselektronen zum Gitter
δ_{eL}^O		Relaxationsrate von den Leitungselektronen zum Gitter durch WW mit dem reinen Wirt
δ_{eL}^{Gd}		Relaxationsrate von den Leitungselektronen zum Gitter durch WW mit den Gd-Verunreinigungen
x	$= \delta_{eL} / \delta_{e1}$	"bottleneck"-Parameter
$N_O(E_F)$		"reine" Zustandsdichte an der Fermikante
α		Elektron-Elektron-WW-Konstante
γ		spezifische Wärme der Leitungselektronen
D	$= b_2^O = 3B_2^O$	axialer KF-Parameter für S-Zustände
$A_2^O \langle r^2 \rangle$		axialer KF-Parameter für nicht S-Zustände
$\langle r^2 \rangle$		mittlerer quadratischer Radius der 4f-Schale
V_{zz}		elektrischer Feldgradient am Kernort
$\vec{q}$	$= \vec{k} - \vec{k}'$	Wellenvektordifferenz zwischen ein($\vec{k}$)- und aus($\vec{k}'$)-fallendem Leitungselektron
$J_{sf}(\vec{q})$		wellenvektordifferenzabhängige sf-Austauschkonstante
θ		Winkel zwischen c-Achse und äußerem Feld

1. Einleitung

Die Elektronenspinresonanz (ESR) an lokalisierten Momenten in Metallen gestattet es, über g-Verschiebung und thermische Linienverbreiterung die statische und dynamische Wechselwirkung (WW) des Momentes mit den Leitungselektronen (LE) zu messen.

Hasegawa /1/ hat gezeigt, daß diese Größen in bestimmten Fällen beeinflußt werden von der Stärke der Koppelung der LE an das Gitter ("bottleneck"-Effekt), so daß indirekt auch diese WW bestimmt werden kann. Die Messung dieser WW hat lange Zeit im Vordergrund gestanden, so z.B. bei der Untersuchung von Metallen oder Legierungen mit stark austauschvergrößerter LE-Suszeptibilität /2/, der Polarisierung von LE /3/ oder später Supraleitern /4/.

Die Messung von Kristallfeld(KF)-Effekten erfolgte erst relativ spät. Der Grund dafür mag einmal die experimentelle Schwierigkeit der Einkristallherstellung und -bearbeitung und die damit verbundene schwache Signalintensität gewesen sein, zum anderen die Tatsache, daß Messungen an Einkristallen die gleichen Ergebnisse wie an polykristallinen Proben brachten /5/ und somit diese Effekte als sehr klein angesehen wurden.

Die inzwischen jedoch recht große Zahl gemessener KF-Effekte gestattet es, ihre Wirkung auf die ESR-Spektren in folgender Weise zu klassifizieren:

a) Die statische Wirkung des KF auf nicht S-Zustände führt, wie in ionischer Umgebung, bei den Selten-Erd-Ionen zu einer Aufspaltung in weit auseinander liegende KF-Zustände (im Vergleich zur Zeemanenergie), deren Grundzustand durch einen effektiven g-Faktor beschrieben werden kann, der vom Landéschen verschieden ist.

Bei S-Zuständen der Seltenen Erden führt das KF, abhängig von der Stärke der dynamischen WW, zu einer inhomogenen Linienverbreiterung und Verschiebung oder in einigen Fällen sogar zu

einem zumindest teilweise aufgelösten Spektrum. Es hat sich hierbei gezeigt, daß für die Größe der Aufspaltung nicht nur die WW mit den Liganden, sondern auch die LE eine Rolle spielen, wenn sie sog. "virtuelle gebundene Zustände" bilden, die selbst im KF aufspalten und damit eine asphärische Ladungsverteilung besitzen, die das KF der Liganden modifiziert /6/,/7/.

b) Die dynamische WW, das heißt die homogene Linienbreite der Resonanz, wird ebenfalls vom KF beeinflusst. Das geschieht einmal durch Relaxation zwischen den einzelnen Feinstruktur(FS)-Komponenten über die LE, zum anderen aber auch durch WW mit dem nächst höheren angeregten KF-Zustand, wobei jedoch dieser letztgenannte Effekt in den meisten Fällen eine zu vernachlässigende Rolle spielt. (Orbach-Prozeß /10/)

Es hat sich herausgestellt, daß die statische WW der gut lokalisierten Selten-Erd-Ionen in Metallen mit dem KF ebenso wie in ionischen Verbindungen gut beschrieben werden kann durch einen Satz von KF-Operatoren und Parametern, deren Form und Anzahl nur bestimmt ist von der Symmetrie der Umgebung und der Größe des Gesamtdrehimpulses J des Grundzustandes des magnetischen Ions. Eine quantitative Analyse der Größe der Parameter erweist sich jedoch als noch schwieriger als in Ionenkristallen.

Theoretische Behandlungen des dynamischen Verhaltens in Systemen mit KF-WW wurden von Chock et al. /8/, Smith und Haberkern /9/, Barnes /11/ und Plefka /12/ durchgeführt.

2. Überblick über bisherige Messungen von Kristallfeldeffekten

In diesem Kapitel soll ein kürzer Überblick über die wichtigsten ESR-Messungen von KF-WWen gegeben werden.

Griffith und Coles /13/ fanden als erste die Resonanz von dem nicht S-Zustand Er^{3+} in polykristallinem Silber mit einem g-Faktor von 6.8, der einem tiefliegenden Γ_7 -Zustand entspricht. Die ersten Resonanzmessungen an einem Metalleinkristall wurden von Burr und Orbach /14/ 1967 an Er^{3+} in dem hexagonalen Wirt Magnesium gemacht. Sie fanden, ähnlich wie später in den Systemen Sc:Er /15/, Y:Er und Lu:Er /16/, einen Γ_7 -Grundzustand mit anisotropem g-Faktor. In allen Fällen war der Grundzustand ein Dublett, so daß nur eine Linie beobachtet werden konnte.

Die ersten Messungen an S-Zuständen in Einkristallen wurden 1971 an den Systemen Mg:Gd /17/, /21/, Sc:Gd /18/ und Y:Gd /19/ durchgeführt. Es wurde in allen Fällen, so wie später auch beim System Lu:Gd /20/ und unseren Sc:Gd Messungen, nicht aufgelöste axiale KF-Aufspaltung beobachtet. An den Verbindungen Mg:Gd und Y:Gd wurde erstmals auch das dynamische Verhalten entsprechend Barnes' /11/ und Plefkas /12/ Theorien untersucht.

Zumindest teilweise aufgelöste Feinstrukturspektren von S-Zuständen in elementaren Metallen wurden an Au:Gd-/8/ und Pd:Gd-Einkristallen /22/ beobachtet. Anisotrope, teilweise aufgespaltene Spektren von nicht S-Zuständen in kubischer Umgebung wurden in den Systemen Pd:Dy /23/ und Pd:Er /24/ gefunden, wo der Grundzustand ein Γ_8 -Quartett ist.

Der Einfluß von angeregten KF-Zuständen auf ESR-Spektren wurde beim Au:Er /25/ durch die Abweichung der thermischen Linienverbreiterung vom linearen Korringamechanismus untersucht. In dem Van-Vleck-System TmSb:Gd /26/ konnte indirekt der Abstand des angeregten magnetischen KF-Zustandes des Tm durch die Änderung des g-Faktors der Gd-Resonanz bestimmt werden.

Das bisher einzige System, wo die Resonanz eines angeregten KF-Zustandes direkt gemessen wurde, ist das Pd:Er /27/, wo der angeregte Zustand ein Γ_6 -Dublett und der Grundzustand ein Γ_8 -Quartett ist.

ESR-Messungen an Selten-Erd-Verunreinigungen in einkristallinen intermetallischen Verbindungen wurden von Davidov et al. /28/ und Urban et al. /29/, /30/ in Selten-Erd-Monopniktiden und Monochalkogeniden (LaSb, LaBi, LaS,...) beobachtet. Wegen der in diesen Verbindungen sehr kleinen WW zwischen Verunreinigung und LE können für Gd^{3+} vollständig aufgelöste Spektren, ähnlich wie in $BaAl_4:Eu$ /31/, beobachtet werden. Durch Messung bis zu hohen Temperaturen konnte an diesen Verbindungen sehr gut das dynamische Verhalten von metallischen KF-Systemen studiert werden. Für die nicht S-Zustände konnte wegen der Ladungsdifferenz von Wirt und Selten-Erd-Ion der Einfluß von Abschirmeffekten auf Vorzeichen und Größe der KF-Parameter untersucht werden.

3. Ziel dieser Arbeit

Die Messungen an den Systemen Sc:Gd und Lu:Gd sollten Aussagen über das statische und dynamische Verhalten liefern, die aus folgenden Gründen von Interesse sind:

Die Kenntnis von KF-Parametern ist z.B. von großer Wichtigkeit für ein Verständnis der magnetischen Eigenschaften der Selten-Erd-Metalle /32/. Da in den magnetischen Selten-Erd-Metallen die Bestimmung dieser Größen wegen der starken magnetischen WW nur indirekt möglich ist, liegt es nahe, die KF in unmagnetischen Metallen zu untersuchen, deren Kristallstruktur, Gitterkonstante und elektronische Struktur denen der Seltenen Erden ähnlich sind. Dazu bieten sich die Metalle Lutetium, das selbst eine Seltene Erde ist, und Scandium und Yttrium an. Lanthan und Cer scheiden wegen der nicht möglichen Einkristallherstellung leider aus. In den drei oben genannten Metallen wurden von Touborg und Høg /33/ mittels Magnetisierungsmessungen die KF-Parameter für die verdünnten magnetischen Momente Er^{3+} , Tb^{3+} und Dy^{3+} bestimmt. Da die KF-Aufspaltung für S-Zustände jedoch $< 1\text{K}$ ist, sind hier die Magnetisierungsmessungen nicht anwendbar, und die ESR bleibt die einzige direkte Meßmethode.

Hauptziel war jedoch nicht allein die Bestimmung der KF-Parameter, deren Interpretation bei S-Zuständen ohnehin schwierig ist, sondern auch beim dynamischen Verhalten wurde im Vergleich zu den Systemen Y:Gd /19/ und Mg:Gd /21/ ein anderes Verhalten erwartet. So unterscheidet sich Sc von den anderen Metallen durch eine wesentlich größere Wirtssuszeptibilität. Überdies ließen Ionenradius des Gd^{3+} und Sc^{3+} möglicherweise eine größere KF-Aufspaltung erwarten. Beim Lu, der schwersten der Seltenen Erden, konnte dagegen mit einem anderen "bottleneck"-Verhalten gerechnet werden.

Wie bereits erwähnt, wurden an dem System Sc:Gd schon einmal von Salomon /18/ Messungen vorgenommen. Das Fehlen einer KF-Aufspaltung veranlaßte ihn damals dazu, die beobachtete Anisotropie des Resonanzfeldes durch eine anisotrope Austausch-WW mit den LE zu erklären. Erste von uns durchgeführte Messungen zeigten jedoch, daß sowohl die experimentellen Ergebnisse wie deren Interpretation einer Überprüfung und Erweiterung bedurften.

Insbesondere die Frage, ob die beobachtete Anisotropie durch einen anisotropen Austausch oder durch KF-Einflüsse hervorgerufen wird, kann durch temperatur- und frequenzabhängige Messungen geklärt werden. Denn während erstere temperaturunabhängig sein sollte, hat eine durch unterschiedliche Boltzmannbesetzung von Zeemannniveaus hervorgerufene Winkelabhängigkeit natürlich eine genau definierte Abhängigkeit von Temperatur und Meßfrequenz.

Von Fradin /34/, Ross /35/ und Isaacs /36/ existieren eine Reihe von Magnetisierungs- und NMR-Messungen an reinem und mit Seltenen Erden dotiertem Sc, die ebenfalls die Anisotropie der Wirts- und Verunreinigungssuszeptibilität untersuchen. Wir hofften, auch hier durch ESR-Messungen zur Klärung des Sachverhalts beizutragen.

Vom System Lu:Gd existierten bisher nur ESR-Messungen an hochkonzentrierten, polykristallinen Proben /37/, so daß es auch hier galt, eine Lücke zu schließen.

4. Theoretische Grundlagen

Für die Analyse und Diskussion der Messungen an Sc:Gd und Lu:Gd soll in dieser Arbeit die von Plefka /12/ entwickelte Theorie über den Einfluß von Kristallfeldern auf ESR-Spektren lokalisierter Momente in Metallen zugrunde gelegt werden. Die Ergebnisse seiner Berechnungen sind analog zu denen von Barnes /11/ und wurden bereits erfolgreich zur Erklärung der Messungen an Y:Gd /19/ und LaSb:Gd /30/ angewendet. Plefka geht für ein System von lokalisierten Momenten in einem Metall von dem Hamiltonoperator

$$\tilde{H}_{op} = \tilde{H}_e + \tilde{H}_i + \tilde{H}_L + \tilde{H}_{eL} + \tilde{H}_{ie} \quad (1)$$

aus, wobei die einzelnen Operatoren folgende WW beschreiben:

$\tilde{H}_e$: Zeeman- und kinetische Energie der Leitungselektronen

$\tilde{H}_i$: Zeeman- und Kristallfeldenergie der lokalisierten Spins

$\tilde{H}_L, \tilde{H}_{eL}$: beschreiben das Gitter und die WW zwischen LE und Gitter

$\tilde{H}_{ie}$: Austausch-WW zwischen LE und lokalisierten Spins.

Nicht berücksichtigt wurden von Plefka direkte oder indirekte (RKKY) WW zwischen den lokalisierten Momenten sowie Hyperfein-WW.

Für die Diskussion der Theorie wollen wir annehmen, daß wir ein Moment mit dem Spin S in einem Kristallfeld betrachten, dessen Operator mit S_z kommutiert oder (und) das klein gegen das äußere Feld H_0 ist, das zu einer Aufspaltung in $2S+1$ Energieniveaus führt. ω_M ($M=7/2, \dots, -5/2$) seien die Resonanzfrequenzen, die den Übergängen $M \leftrightarrow (M-1)$ entsprechen.

Weiter führen wir folgende Größen ein:

$$\hbar \delta_{ie} = \frac{1}{2} \pi k N_O^2(E_F) \langle J_{sf}^2(\vec{q}) \rangle T(1+\beta \omega_0 S \coth \beta \omega_0 S) \quad (2)$$

δ_{ie} ist die Korringarate/d.h. die Rate, mit der ein lokalisiertes Moment an die LE relaxiert. Dabei ist $N_O(E_F)$ die Zustandsdichte an der Fermikante und $J_{sf}(q)$ die Austauschkonstante zwischen LE und lokalisiertem Spin und ω_0 die Mikrowellenfrequenz. Eine exakte Beschreibung von $J_{sf}(q)$ wird später gegeben werden.

$$\hbar \sum_{\mathbf{e}1} = \pi N_O(E_F) \langle J_{sf}^2(q) \rangle 2S(S+1)c \quad (3)$$

ζ_e ist die Overhauserate /67/, die die Relaxation der LE-Spins an die mit der Konzentration c vorhandenen lokalisierten Spins angibt. Weiter sei

$$a_O = N_O(E_F) J_{sf}(0) \omega_O \quad (4)$$

die isotherme g -Verschiebung in Frequenzeinheiten und δ_{eL} die Rate, mit der die LE an das Gitter relaxieren. Wir wollen nun folgende Fälle unterscheiden:

Fall 1a:

$$\begin{aligned} a_O &\ll |\omega_m - \omega_{m'}| \\ \delta_{ie} &\ll |\omega_m - \omega_{m'}| \\ \delta_{ei} &\ll \delta_{eL} \end{aligned} \quad (5)$$

d.h. Korringabreite und g -shift sind klein gegen den Abstand benachbarter FS-Linien und die LE im thermischen Gleichgewicht mit dem Gitter. In diesem Fall sehen wir $2S$ aufgelöste Linien, die alle um a_O verschoben sind. Die Linienbreite der einzelnen Übergänge ist gegeben durch die Korringabreite, die durch Relaxation an die anderen FS-Übergänge um den Faktor $(S(S+1)-M(M+1))$ verstärkt ist. Die relativen Intensitäten sind (wie im Ionenkristall) durch die entsprechenden Übergangsmatrixelemente und Boltzmannfaktoren gegeben.

Dieser Grenzfall ist bei tiefen Temperaturen beim LaSb:Gd realisiert/30/.

Fall 1b:

$$\begin{aligned} \delta_{ie} &\ll |\omega_m - \omega_{m'}| \\ \delta_{ei} &\gg \delta_{eL} \end{aligned}$$

Auch in diesem "bottleneck"-Fall sieht man $2S$ aufgelöste Linien. Verschiebung und Linienbreite sind jedoch kleiner als im isothermen Fall und abhängig vom "bottleneck"-Parameter $x = \delta_{eL} / \delta_{ei}$. Für $x \rightarrow 0$ gehen homogene Linienverbreiterung und Verschiebung

ebenfalls gegen Null, d.h. die einzelnen FS-Linien verhalten sich wie die Resonanzlinien in Systemen mit kleiner KF-WW.

Fall 2a:

$$\delta_{ie} \gg |\omega_m - \omega_m'|$$

$$\delta_{e1} \ll \delta_{eL}$$

In diesem Fall starker WW zwischen lokalisiertem Spin und LE wird kein aufgelöstes Spektrum mehr beobachtet. Mit zunehmender WW wandern die Resonanzlinien auf ihren gemeinsamen Schwerpunkt zu, um sich im Grenzfall sehr starker WW zu einer einzigen Linie zu vereinigen, die die normale durch (2) und (4) gegebene Korringabreite und g-shift zeigt. Dieses "exchange narrowing", das nichts zu tun hat mit der WW zwischen verschiedenen Spins, kann man sich anschaulich so erklären, daß bei einer bestimmten Frequenz ω nahe ω_0 die Polarisation der LE in der Weise erfolgt, daß sie einer lokalen Feldmodulation entspricht, die auch für die anderen FS-Übergänge die Resonanzbedingung herbeiführt. Für Frequenzen weiter außerhalb führt dieser Effekt gerade zu einer Zerstörung der Resonanzbedingung, so daß im Endeffekt eine starke Linienverschmälerung resultiert. Zusätzlich zu diesem Prozeß, an dem nur ein einzelner Spin beteiligt ist, tritt im "bottleneck" ein weiterer "narrowing"-Mechanismus auf, an dem verschiedene Spins teilnehmen. Durch die starke Koppelung der LE an die lokalisierten Spins ist ein Spinflip $M \leftrightarrow M \pm 1$ an einem Platz korreliert mit einem entgegengesetzten Spinflip $M \leftrightarrow M \mp 1$ an einem anderen Platz. Da dieser Vorgang mit einem räumlichen Magnetisierungstransport verknüpft ist, wird er auch "hopping"-Prozeß genannt. Er ist z.B. allein verantwortlich für die Nichtauflösung von HFS in "bottleneck"-Systemen /58/.

Fall 2b: $\delta_{ie} \gg |\omega_m - \omega_m|$ (6)

$$X = \frac{\delta_{el}}{\delta_{ei}} \text{ beliebig}$$

d.h. wir nehmen wieder starke WW zwischen LE und lokalisiertem Spin an, erlauben aber einen beliebig starken Grad des "bottleneck". (Der isotherme Grenzfall ist eingeschlossen). Da wir annehmen, daß dieser Fall wie bei den Systemen Y:Gd /19/ und Mg:Gd /21/ auch weitgehend beim Sc:Gd und Lu:Gd vorliegt, werden wir ihn ausführlicher behandeln.

Plefka erhält für diesen Fall eine Lorentzlinie, deren Resonanzstelle durch

$$\omega_{\text{res}} = \langle\langle \omega_m \rangle\rangle + a + (a - a_0) \frac{\langle\langle \Delta^2 \omega_m \rangle\rangle}{(a - a_0)^2 + \gamma_1^2(T)} \quad (7)$$

und Linienbreite durch

$$\Delta H = \Delta H_h + \Delta H_{\text{res}} + \gamma_1(T) \frac{\langle\langle \Delta^2 \omega \rangle\rangle}{(a - a_0)^2 + \gamma_1^2(T)} \quad (8)$$

gegeben ist. Dabei ist

$$\langle\langle \omega_m \rangle\rangle = \sum_{-5/2}^5 P_m \cdot \omega_m \quad (9)$$

$$\langle\langle \Delta^2 \omega_m \rangle\rangle = \langle\langle (\omega_m - \langle\langle \omega_m \rangle\rangle)^2 \rangle\rangle = \sum_{-5/2}^5 P_m (\omega_m - \langle\langle \omega_m \rangle\rangle)^2 \quad (10)$$

$$P_m = \frac{(e^{-\beta \hbar \omega_{m-1}} - e^{-\beta \hbar \omega_m}) |\langle M | S_x | M-1 \rangle|^2}{\sum_{-5/2}^5 (e^{-\beta \hbar \omega_{m-1}} - e^{-\beta \hbar \omega_m}) |\langle M | S_x | M-1 \rangle|^2} \quad (11)$$

$\langle\langle \omega_m \rangle\rangle$ ist das sog. 1. Moment der FS-Linien und gibt den gemeinsamen Schwerpunkt an. $\langle\langle \Delta^2 \omega_m \rangle\rangle$, das 2. Moment, ist die Streuung der FS-Linien um den gemeinsamen Schwerpunkt und damit ein Maß für die inhomogene Linienverbreiterung. Die P_m sind die mit den entsprechenden Boltzmannfaktoren gewichteten Übergangswahrscheinlichkeiten.

Die Funktion $\gamma_1(T)$ ist wie folgt definiert:

$$\gamma_1(T) = \frac{1}{\langle \omega_m^2 \rangle} \langle \omega_m (\omega_m u_m - \omega_{m+1} v_m - \omega_{m-1} w_m) \rangle \quad (12)$$

wobei wiederum:

$$\begin{aligned} u_m &= \frac{\delta}{2} \left\{ 1 + \frac{\beta \omega_0}{1 - e^{-\beta \omega_0}} [(C_m - M - 1) + (C_m + M) e^{-\beta \omega_0}] \right\} \\ v_m &= \frac{\delta}{2} C_{m+1} \frac{\beta \omega_0}{1 - e^{-\beta \omega_0}} \\ w_m &= \frac{\delta}{2} C_{m-1} \frac{\beta \omega_0}{1 - e^{-\beta \omega_0}} \\ C_m &= \frac{1}{2} (M + 1 - M) \\ \delta &= 2\pi k T N_0(E_F) \langle J_{st}^2(\vec{r}) \rangle \end{aligned} \quad (12a)$$

Die $\langle \rangle$ bedeuten wieder die Momentenmittelung wie in (9) und (10). $\gamma_1(T)$ enthält die WW zwischen LE und Spin und ist damit ein Maß für die Stärke des "exchange narrowing". $\gamma_1(T)$ ist in Abb. 3 für die verwendeten Meßfrequenzen als Funktion der Temperatur für den Spin $S=7/2$ berechnet. Für $kT \gg \hbar \omega_0$ ist $\gamma_1(T) = 3 \Delta H_{\text{Korr}}$.

Die Größen a und a_0 entsprechen (in Frequenzeinheiten) der gebottleneckten und isothermen g-shift, d.h. es gilt

$$a = \frac{x^2}{(1+x)^2} a_0 \quad (13)$$

ΔH_h ist die "gebottleneckte" homogene Linienbreite. Für sie gilt entsprechend:

$$\Delta H_h = \frac{x}{1+x} \Delta H_{\text{Korr}} \quad (14)$$

Die Größe ΔH_{res} wurde von uns zur Beschreibung der Restlinienbreite hinzugefügt.

Gleichungen (7) und (8) besagen, daß auch im Falle eines nicht-aufgelösten Spektrums Resonanzstelle und Linienbreite von der Größe der KF-Aufspaltung abhängen, d.h. i.A. der Orientierung des Kristalls im äußeren Magnetfeld. Diese Anisotropie ist allerdings wieder abhängig von der unterschiedlichen Boltzmannbesetzung der KF-Niveaus und der Stärke des "exchange-narrowing", d.h. von Temperatur und Meßfrequenz.

4.1 Anwendung auf die Systeme Sc:Gd und Lu:Gd

Um die Funktionen (7) und (8) an unsere späteren Messungen anpassen zu können, müssen wir jetzt nähere Annahmen über die Form des Operators $\tilde{H}_1$ machen, der Kristallfeld- und Zeemanenergie beschreibt.

Für das SE-Ion Gd^{3+} liegt die magnetische 4f-Schale relativ gut abgeschirmt vom KF im Innern des Rumpfes. Dadurch ist die Spin-Bahn-WW groß gegen die KF-Energie, so daß die Russell-Saunders-Koppelung erhalten bleibt und der der Gesamtspin J weiter eine gute Quantenzahl ist. Nach der Hund'schen Regel ergibt sich dann als Grundzustand für das Gd^{3+} ein $^8S_{7/2}$. Dieser Zustand hat eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung und sollte daher nicht mit dem elektrischen KF wechselwirken.

Tatsächlich zeigt jedoch Gd sowohl in Ionenkristallen wie in Metallen eine KF-Aufspaltung, die jedoch klein ist im Vergleich zu nicht S-Zuständen. Über den genauen Grund ist wenig bekannt /61/, /63/, /32/. Man nimmt einmal an, daß der Grundzustand durch Beimischung des nächsthöheren Spin-Bahn-Multipletts, zum anderen durch das KF selbst beeinflusst wird /68/. Es ist daher schwierig, aus der gemessenen Aufspaltung etwas über die absolute Größe der KF-Parameter auszusagen.

Die allgemeine Form des Operators $\tilde{H}_1$ für Gd^{3+} in einem Wirt mit C_{3h} -Symmetrie, wie sie bei Sc und Lu vorliegt, ist nach /38a/:

$$\tilde{H}_1 = \mu_B \tilde{H}_0 \tilde{g} \tilde{S} + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6 \quad (15)$$

Die späteren Messungen ergaben, daß die Operatoren O_4^0, O_6^0 und O_6^6 ebenso wie eine Anisotropie des g-Faktors im Rahmen der Meßgenauigkeit zu vernachlässigen waren. Mit $D=3B_2^0$ ist damit die explizite Form von (15):

$$\tilde{H}_1 = \mu_B g H_0 S_z + D(S_z^2 - \frac{4}{3} S(S+1)) \quad (16)$$

Für $H_0 \gg D$ empfiehlt es sich, die Richtung des äußeren Feldes H_0 als Quantisierungsrichtung zu nehmen. Die entsprechende Koordinatentransformation liefert dann /38b/:

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 = & g\mu_B H_0 S_z + \frac{1}{2} D(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1))(3\cos^2\theta - 1) - \\ & - D(S_x S_z + S_z S_x) \cos\theta \sin\theta + \frac{1}{6} D(S_+^2 + S_-^2) \sin^2\theta \end{aligned}$$

wobei θ der Winkel zwischen H_0 und der c-Achse ist.

Es zeigte sich, daß es für das System Sc:Gd wegen der Größe von D notwendig war, die Energieeigenwerte in 2. Ordnung Störungstheorie zu berechnen. Die Energie des Zustandes mit $S_z = M$ ergibt sich dann zu: ($G = g\mu_B H_0$)

$$\begin{aligned} E_M = & G \cdot M + \frac{1}{2} D(3\cos^2\theta - 1)(M^2 - \frac{1}{3} S(S+1)) + \\ & + \frac{D^2}{2G} M \cos^2\theta \sin^2\theta (8M^2 + 1 - 4S(S+1)) + \\ & + \frac{D^2}{8G} \sin^4\theta M(2S(S+1) - 2M^2 - 1) \end{aligned} \quad (17)$$

Dieses Energieschema wurde für die Berechnung von $\langle\omega_m\rangle$ und $\langle\Delta^2\omega_m\rangle$ sowie die Berechnung der Resonanzfelder in Abb. 15 u. 16 zugrundegelegt. Während in der ersten Näherung, wie sie im Fall des Lu:Gd ausreicht, die Winkelabhängigkeit von $\langle\omega_m\rangle$ durch $(3\cos^2\theta - 1)$ und $\langle\Delta^2\omega_m\rangle$ durch $(3\cos^2\theta - 1)^2$ gegeben ist, ergibt die Berücksichtigung der 2. Näherung, daß die Resonanzfelder nicht mehr alle bei $(3\cos^2\theta - 1) = 0$ zusammenfallen, sondern $\langle\Delta^2\omega_m\rangle$ nur noch ein Minimum bei etwa 60° erreicht. Die genaue Lage dieses Minimums ist abhängig von Temperatur und Meßfrequenz, seine Verschiebung konnte experimentell beobachtet werden.

4.2 Die sf-Austausch-Wechselwirkung

Die WW zwischen einem lokalisierten Moment mit dem Spin $\vec{S}$ und den LE mit Spin $\vec{s}$ wird phänomenologisch durch den Austausch-operator

$$\tilde{H}_{ie} = - J_{sf} \vec{S} \cdot \vec{s}$$

beschrieben. Vernachlässigt man zunächst die Elektron-Elektron-WW und Überlappung der LE-Wellenfunktionen mit den Atomfunktionen, so zeigt Yosida /65/, daß bei Streuung eines LE an dem magnetischen Moment die Austausch-WW vom Impulsübertrag $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$ abhängt, wobei $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ die Impulsvektoren des einfallenden und des gestreuten Elektrons sind. Die g-Verschiebung wird nach /65/ bestimmt durch $J_{sf}(\vec{q}=0)$, der Korringaprozeß dagegen durch $\langle J_{sf}(\vec{q}) \rangle$, wobei die $\langle \rangle$ die Mittelung über die gesamte Fermioberfläche bedeutet.

Die Berücksichtigung der Elektron-Elektron-WW führt nach Moriya /39/ zu einer Verstärkung der Spinsuszeptibilität der LE:

$$\chi(\vec{q}) = \frac{\chi_o(\vec{q})}{1 - V \chi_o(\vec{q})} \quad (18)$$

Dabei ist V das effektive Elektron-Elektron-WW-Potential und $\chi_o(\vec{q})$ die fouriertransformierte nichtenhancete Spinsuszeptibilität.

Für g-shift und Korringarate gelten unter Berücksichtigung dieser WW:

$$\Delta g = \frac{J_{sf}(0) N_o(E_F)}{1 - V \chi_o(\vec{q})} \stackrel{\text{def.}}{=} J_{eff}(0) N_o(E_F) \quad (19)$$

$$\frac{\Delta H_{Korv}}{T} \frac{g \cdot \mu_B}{\pi \cdot k} = \left\langle \frac{J_{sf}^2(\vec{q})}{1 - V \chi_o(\vec{q})} \right\rangle N_o^2(E_F) \stackrel{\text{def.}}{=} \langle J_{eff}^2(\vec{q}) \rangle N_o^2(E_F) \quad (20)$$

Wegen dieser q-Abhängigkeit von J_{sf} und χ_0 werden i.A. die Größen $J_{eff}^2(0)$ und $\langle J_{eff}^2(q) \rangle$ voneinander verschieden sein.

Es gibt Berechnungen von Shaw und Warren /40/ und Zitkova-Wilcox /41/ für die Größe

$$K(\alpha) = \frac{\langle J_{eff}^2(\vec{q}) \rangle}{\langle J_{sf}^2(\vec{q}) \rangle} \cdot (1 - \alpha)^2$$

Da sich diese Rechnungen jedoch auf die Annahme einer sphärischen Fermifläche stützen, werden wir in dieser Arbeit i.A. nur die oben definierten Effektivwerte angeben.

Ein weiterer Beitrag zu J_{sf} kommt durch die Überlappung der 4f-Wellenfunktionen mit den LE-Wellenfunktionen zustande. Dieser stets negative Beitrag ist jedoch gering, wenn, wie z.B. beim Gd^{3+} in Sc und Lu, die Energie des 4f-Niveaus weit unterhalb der Fermienergie liegt.

5. Die Wirtsmetalle Scandium und Lutetium

In der folgenden Tabelle sind die für diese Arbeit wichtigsten physikalischen Größen angegeben:

Tabelle I :	Scandium	Lutetium
Kristallstruktur ^(a)	hcp: $t < 1335\text{ C}$ bcc: $t > 1335\text{ C}$	hcp
Gitterkonst. ^(b) a	3.309 Å	3.503 Å
c	5.270 Å	5.551 Å
c/a	1.593	1.585
Schmelztemperatur ^(a)	1539 C	1656 C
Dampfdruck am		
Schmelzpunkt ^(a)	$7.7 \times 10^{-2} \text{ Torr}$	$9.7 \times 10^{-3} \text{ Torr}$
Ionenradius(3+) ^(b)	0.81 Å	0.85 Å
Konfiguration	$3d4s^2$	$4f^{14}5d6s^2$
spez. Wärme d. LE ^(c)	10.8 mJ/Mol K ²	10.2 mJ/Mol K ²

(a) Ref./43/ (b) Ref./69/ (c) Ref./52/

Lu und Sc sind beide lückenlos und bei allen Temperaturen mit Gadolinium mischbar. Lu ist, im Gegensatz zu Sc, auch mit allen anderen Seltenen Erden mischbar.

Die Suszeptibilitäten der reinen Metalle zeigen eine schwache Anisotropie (d.h. $\chi_u - \chi_L \neq 0$), was für Sc von Ross et al. /35/ auf einen VanVleckischen Bahnmagnetismus zurückgeführt wird. Die starke Zunahme von $\chi_u - \chi_L$ bei tiefen Temperaturen legt jedoch die Vermutung nahe, daß die Anisotropie zumindest teilweise von magnetischen Selten-Erd-Verunreinigungen mit nicht S-Zuständen herrührt. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten von polykristallinen Proben wurde von uns gemessen und wird in Kap. 8 diskutiert.

6. Probenherstellung

Bei der Herstellung von Sc-, Y- und allen Selten-Erd-Einkristallen ergeben sich i.A. folgende Schwierigkeiten:

- a) Die genannten Metalle reagieren bei hohen Temperaturen mit allen bekannten Tiegelmaterialien oder nehmen von ihnen hohe Verunreinigungskonzentrationen auf (z.B. etwa 1% Verunreinigung beim Schmelzen in Tantal- oder Wolframtiegeln /42/).
- b) Die für die üblichen Kristallzuchtverfahren (Czochalski, Bridgeman) erforderlichen Substanzmengen sind sehr groß im Verhältnis zu dem hohen Preis für reine Ausgangsmaterialien.
- c) Viele Metalle, so z.B. Sc und Y, haben unterhalb des Schmelzpunktes eine andere kristallographische Phase als die Tieftemperaturmodifikation, so daß ein Ziehen aus der Schmelze gar nicht möglich ist.
- d) Die nach den herkömmlichen Verfahren hergestellten Einkristalle müssen für die ESR-Messungen auf die passende Größe zerschnitten werden. Mechanische Sägen oder Funkenerosion zerstören aber gerade die Kristallstruktur im Eindringbereich der Mikrowelle. Abhilfe durch chemisches Abätzen der zerstörten Oberfläche ist wegen der leichten Oxydierbarkeit der SE-Metalle (so z.B. beim Lu) nicht immer möglich.

6.1 Herstellung der Sc-Einkristalle

Um die oben genannten Schwierigkeiten zu vermeiden, wurden die Sc-Einkristalle nach einem Verfahren hergestellt, das dem von McEwen und Touborg /43/ beschriebenen ähnlich ist und dort für die Herstellung verschiedener SE-Einkristalle angewendet wurde.

Ausgehend von 99,99% reinem sublimierten Scandium der Firma Rare Earth Products Ltd. wurde im Lichtbogenofen eine etwa 1%-ige Gadolinium-Scandiumlegierung hergestellt. Aus dieser Probe wurden durch fortgesetzte Verdünnung ebenfalls im Licht-

bogenofen jeweils mehrere etwa 200 mg schwere Proben der Konzentrationen 5800 ppm, 2400 ppm, 1000 ppm, 600 ppm, 300 ppm und 150 ppm hergestellt. Jeweils vier Proben einer Konzentration wurden dann mit Hilfe eines HF-Generators für längere Zeit bei 1300 C, d.h. etwas unterhalb der hcp-fcc Phasenumwandlungstemperatur von 1335 C, getempert. Als Tiegel diente hierzu ein wasserdurchströmtes Kupferrohr mit einer länglichen Vertiefung, das von einem Quarzrohr von etwa 25 mm Durchmesser umgeben war. Die HF-Spule wurde über das Quarzrohr an die Stelle der Vertiefung geschoben.

Als Schutzgas diente, ebenso wie im Lichtbogenofen, Argon, das durch einen Reiniger der Firma BOC geleitet wurde und dadurch weniger als 5 ppm Verunreinigungen enthielt. Das Evakuieren der Schmelzapparaturen geschah durch längeres Pumpen mit ölfreien Adsorptionspumpen und mehrfaches Spülen mit Argon. Vor dem Tempern wurde die dazu verwendete Vorrichtung noch mehrere Stunden mit einer ebenfalls ölfreien Ionengetter-Pumpe vor dem Belüften mit Schutzgas bis auf 10^{-6} Torr ausgepumpt. Dadurch wurde erreicht, daß sowohl beim Schmelzen im Lichtbogenofen wie auch während des Temperns jede merkliche Oxydation der Proben vermieden wurde. Die stets metallisch blanken Oberflächen sind eine Voraussetzung für einwandfreie ESR-Signale.

Die Temperzeit betrug etwa 24-48 h. Da der Dampfdruck des Scandium relativ hoch ist, wurde der Druck des Schutzgases auf etwa 1 atü erhöht. Dadurch konnte die Abdampftrate so stark gesenkt werden, daß kein nennenswerter Gewichtsverlust mehr eintrat und auch die eingestrahlte HF-Leistung nicht mehr durch am Quarzrohr sublimiertes Scandium abgeschirmt wurde.

Während des Temperns erfolgt die Bildung von Einkristallen durch die sog. "zweite Rekristallisation", d.h. einzelne Kristallite beginnen sich zu Lasten benachbarter Kristallite auszudehnen, bis sie im günstigsten Fall die ganze Probe ausfüllen. In unserem Fall geschah das bei etwa jeder fünften

der hergestellten Proben. Der Rest bestand meist aus zwei, drei oder selten mehr Kristalliten. Es zeigte sich, daß bei diesen Proben ein längeres Tempern an diesem Zustand nichts mehr änderte.

Die Untersuchung der Proben erfolgte zunächst unter einem einfachen Mikroskop bei etwa 10-facher Vergrößerung. Bei den polykristallinen Proben zeigten sich die Korngrenzen deutlich als ca. $50\text{ }\mu$ tiefe Rillen in der sonst glatten Oberfläche. Wir konnten später feststellen, daß diese Korngrenzen sogar schon während des Temperns mit bloßem Auge durch ein abdunkelndes Glas als hell erscheinende Linien zu erkennen sind. Dadurch ist man in der Lage, den Vorgang abubrechen, wenn sich ein Einkristall gebildet hat oder bei allen Proben ein polykristalliner Endzustand eingestellt hat.

Für die weitere Untersuchung sowie zur Orientierung der Kristallachsen wurden von den einkristallinen Proben Laue-Aufnahmen gemacht. Aus der Schärfe der Laue-Punkte schließen wir, daß die Bildung einer "Mosaikstruktur" /44/ nicht sehr ausgeprägt sein kann. (Eine Mosaikstruktur kommt durch eine statistische Streuung der Kristallachsen innerhalb der Probe um kleine Winkel zustande. Wir schätzen diese Streuung auf kleiner 2°).

Die hier beschriebene Methode der Einkristallherstellung durch Rekristallisation soll gegenüber dem Ziehen aus der Schmelze den Nachteil haben, daß die Kristalle mehr Gitterfehler und Kristallachsenfehlorientierungen haben. Wir sind aber der Meinung, daß der Vorteil der größeren Probenreinheit und die oft vermeidbare mechanische oder chemischen Behandlung der Oberflächen gerade für ESR-Experimente diesen Nachteil aufwiegt. Aufgrund der relativ großen Linienbreiten können in Metallen die Kristallfeldparameter ohnehin meist nicht mit sehr großer Genauigkeit bestimmt werden, dagegen wird das dynamische Verhalten sehr stark von zusätzlichen Verunreinigungen beeinflusst. Es soll aber auch darauf hingewiesen werden, daß diese Methode nur bei einigen Metallen anwendbar ist.

Für die Q-Bandmessungen, wo kleinere Kristalle benötigt werden, wurden aus diesen Proben mit einer Kristallsäge etwa 2x2x4 mm große Stücke herausgesägt, mit der c-Achse senkrecht zur Probenachse. Von der Oberfläche wurde in 70 %-iger Perchlorsäure eine etwa 0.5 mm dicke Schicht abgeätzt, wobei unmittelbar nach dem Ätzen die Probe in reinem, wasserfreien Alkohol abgespült werden muß. Die so behandelten Proben hatten eine metallisch blanke Oberfläche und zeigten auch wieder scharfe Lauereflexe.

6.2 Herstellung der Lutetiumproben

Die Herstellung von Lu-Einkristallen erwies sich als sehr viel schwieriger. Der Versuch, durch Rekristallisation kleinere einkristalline Proben zu erhalten, führte nicht zum Erfolg, so daß wir nach einer anderen Methode vorgehen mußten.

Das Ausgangsmaterial war Lutetium, das von den Ames Laboratorien hergestellt war, und 99,9%-iges Gadolinium. Für die Reinheit des Lu wurden vom Hersteller etwa 10 ppm SE-Verunreinigungen und 15 ppm andere Verunreinigungen angegeben. Aus diesen Materialien wurden im Lichtbogenofen etwa 4g einer Lu:Gd-Legierung der gewünschten Konzentration hergestellt. Diese Probe wurde dann in der länglichen Vertiefung des eingangs beschriebenen wassergekühlten Kupfertiegels zum Schmelzen gebracht. Durch möglichst langsames Herunterdrehen der HF-Leistung wurde dann die Schmelze zum Erstarren gebracht und für mehrere Stunden auf einer Temperatur dicht unter der Schmelztemperatur von 1560 C gehalten.

Durch diese Methode erhielten wir Barren von etwa 4 cm Länge und 5 mm Durchmesser, die aus mehreren Kristalliten von einigen Millimetern Größe bestanden. Die Größe dieser Kristallite hätte zwar für ESR-Experimente ausgereicht, es zeigte sich

aber, daß alle uns bekannten Ätzmittel zu einer Oxydation der Oberfläche führten und somit ein Zerschneiden nicht möglich war. Diese Oxydation konnte zwar durch Tempern der Probe im Vakuum kurz unterhalb der Schmelztemperatur weitgehend beseitigt werden, aber Laue-Aufnahmen zeigten dann für die behandelten Schnittflächen keine einkristalline Struktur mehr. Wir wiederholten daher die Prozedur so oft, bis wir einen Barren erhielten, der ein längeres einkristallines Endstück besaß, das wir auf einer Kristallsäge abschnitten. Nur diese Schnittfläche wurde in konzentrierter Phosphorsäure abgeätzt und die Probe dann noch einmal im Vakuum getempert. Auf diese Weise erhielten wir einen Einkristall, bei dem nur etwa 10% der Oberfläche mechanisch und chemisch behandelt war und bei dem die unbehandelte Oberfläche scharfe Laue-Reflexe zeigte.

Der so hergestellte Kristall hatte eine Gd-Konzentration von 1700 ppm. Es wurde noch ein zweiter Kristall mit einer Konzentration von 3400 ppm hergestellt, bei dem jedoch die Schnittfläche wesentlich größer war.

Für die Messungen an polykristallinen Lu:Gd-Proben wurden im Lichtbogenofen jeweils sechs etwa 40-50 mg schwere Proben der Konzentration 600, 950, 1700, 5400 und 7800 ppm durch Verdünnung einer hochkonzentrierten Probe hergestellt. Die dabei entstandenen kleinen Kugeln wurden dann ohne weitere mechanische Behandlung im Verdampferkryostat gemessen.

7. Versuchsanordnung und Durchführung

Die Messungen wurden mit einem konventionellen Varian E-Line ESR-Spektrometer bei X-Band (9.5 Ghz)- und Q-Band (36 Ghz)-Frequenzen durchgeführt.

Die winkelabhängigen X-Bandmessungen wurden in einem Baddewar mit heliumgefülltem Kühlfinger gemacht, der in die Öffnung eines Rundresonators gebracht wurde. Der Vorteil dieser Anordnung ist, daß der Resonator auf Zimmertemperatur ist und damit vom Resonator herrührende Störsignale kleiner sind. Weitere Vorteile sind das einfache und schnelle Wechseln der Probe und geringeres Rauschen durch kochendes Helium wegen des kleineren Füllfaktors. Nachteile dieser Anordnung sind der kleine Füllfaktor der Probe, der hohe Heliumverbrauch und daß die tiefste durch Abpumpen erreichbare Temperatur nur bei ca. 1.8 K liegt.

Die einkristallinen Proben wurden mit Vakuumfett an einem geeignet geformten Herasil-Stab befestigt und mit Hilfe von Laue-Aufnahmen so orientiert, daß ihre c-Achse senkrecht zur Probenhalterachse war. Dieser Herasil-Stab wurde wiederum an einem langen Metall(V2A)-Stab befestigt, der von oben senkrecht in das Dewar eingeführt wurde. Die Änderung des Winkels zwischen c-Achse und äußerem Magnetfeld wurde durch Drehen dieses Stabes erreicht. Die Temperaturen wurden über die Messung des Helium-Dampfdruckes bestimmt.

Für die temperaturabhängigen X-Bandmessungen stand ein Leybold-Verdampferkryostat zur Verfügung, mit dem Temperaturen von etwa 3 K an aufwärts erzeugt werden können. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem geeichten Kohlewiderstand.

Die winkelabhängigen Q-Bandmessungen wurden in einem Baddewar durchgeführt, wobei sich hierbei der Resonator im flüssigen Helium befand. Die geeignet zugeschnittenen einkristallinen Proben wurden in die Achse des Rundresonators gebracht und

der Winkel zwischen c-Achse und äußerem Feld in diesem Fall durch Drehen des Magneten verändert. Die Temperaturen wurden wie im X-Band über den Dampfdruck bestimmt.

Die größte experimentelle Schwierigkeit war der Einfluß von Störsignalen, die von Verunreinigungen im flüssigen Helium herrührten und sich besonders störend im X-Band Fingerdewar auswirkten. Ihre Größe konnte dadurch etwas verringert werden, daß an das in der Heliumkanne befindliche Ende des Hebers ein aus gewöhnlichem Filterpapier geformter Filter angebracht wurde.

Die Magnetisierungsmessungen wurden in einem Vibrations(Foner)-Magnetometer der Firma PAR durchgeführt. Die Temperatur konnte dabei von etwa 1.6 - 300 K variiert werden. Das maximale Feld betrug ca. 50 kG.

8. Magnetisierungsmessungen

Es wurden Magnetisierungsmessungen an den undotierten Wirtssubstanzen Sc, Lu und Y durchgeführt, um eine Abschätzung der Spinsuszeptibilität zu erhalten sowie Messungen an den dotierten Proben, um Aufschluß über die Gd-Konzentration und mögliche Ordnungseffekte zu erhalten.

8.1 Messung der Wirtssuszeptibilität

Die Wirtssuszeptibilitäten wurden bestimmt, indem bei einem Feld von 3 kG die Magnetisierung der polykristallinen Proben im Temperaturbereich 2 K - 300 K gemessen wurde. Sie sind in recht guter Übereinstimmung mit neueren Messungen an diesen Metallen /36/, /45/. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 angegeben. Zum Vergleich sind auch die Meßwerte für die beiden La-Strukturen angegeben /46/.

Die Messungen zeigen, daß die Suszeptibilitäten für Lu und Y nahezu gleich und temperaturunabhängig sind. (Das Ansteigen der Y-Meßwerte für Temperaturen unter 20 K führen wir auf magnetische Verunreinigungen zurück).

Die Suszeptibilität des Sc zeigt dagegen eine annähernd lineare Abnahme mit der Temperatur, die nicht auf magnetische Verunreinigungen zurückzuführen ist.

8.2 Abschätzung der Spinsuszeptibilitäten

Wir gehen für diese Abschätzung davon aus, daß sich die gemessene Suszeptibilität aus folgenden Beiträgen zusammensetzt /47/:

$$\chi_{\text{exp.}}(T) = \chi_s^{\text{spin}} + \chi_d^{\text{spin}}(T) + \chi_{\text{dia}} + \chi_L + \chi_{\text{orb}}$$

χ_s^{spin} und χ_d^{spin} sind die paulischen Spinsuszeptibilitäten der LE mit s- und d-Charakter, wobei wir χ_d^{spin} wegen der i.A. kleinen d-Bandbreite temperaturabhängig annehmen. χ_{dia} und χ_L sind der Diamagnetismus der Atomrümpfe und der s-Band-LE. $\chi_s^{\text{spin orb}}$ ist der paramagnetische Bahnmagnetismus der d-Band-LE. χ_{dia} , χ_L und χ_{orb} nehmen wir als temperaturunabhängig an.

Damit gilt für die gesamte Spinsuszeptibilität

$$\chi_{\text{tot}}^{\text{spin}}(T) = \chi_s^{\text{spin}} + \chi_d^{\text{spin}} = \chi_{\text{exp}}(T) - \chi_{\text{dia}} - \chi_{\text{orb}} - \chi_L \quad (21)$$

Für Sc ergibt die Messung bei tiefen Temperaturen

$\chi_{\text{exp}} = 38 \times 10^{-5}$ emu/Mol. Für χ_{dia} gilt nach /48/:
 $\chi_{\text{dia}} = -0.6 \times 10^{-5}$ emu/Mol. χ_{orb} haben Ross et al. /35/ zu
 $\chi_{\text{orb}} = 1 \times 10^{-5}$ emu/Mol abgeschätzt. Für den Landauschen Diamagnetismus χ_L gilt: $\chi_L = -1/3 \chi_s^{\text{spin}}$. Da wir jedoch den Anteil von χ_s^{spin} an der Gesamtsuszeptibilität nicht kennen, nehmen wir an, daß er und damit auch χ_L beim Sc gegenüber dem d-Anteil vernachlässigt werden kann. So schätzen Ross et al. /35/ den s-Anteil an der Gesamtzustandsdichte auf etwa 2.4-15%. Die starke Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität bis hin zu hohen Temperaturen /49/ sowie ihre starke Änderung bei Verdünnung mit unmagnetischen Metallen /50/ unterstützen diese Annahme.

Damit ergibt sich für $\chi_{\text{tot}}^{\text{spin}}$:

$$\chi_{\text{tot}}^{\text{spin}}(2 \text{ K}) = 38 \times 10^{-5} + 0.6 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-5} \approx 38 \times 10^{-5} \text{ emu/Mol}$$

Zwischen der Spinsuszeptibilität bei tiefen Temperaturen, der Zustandsdichte $N_0(E_F)$ der LE an der Fermikante (pro Atom und Spinrichtung), und der effektiven Elektron-Elektron-Koppelungskonstante $\mathcal{L}$ besteht folgender Zusammenhang /40/:

$$\chi_{\text{tot}}^{\text{spin}} = 2N_0(E_F) u_B^2 L / (1 - \mathcal{L}) \quad (22)$$

(L ist die Loschmidtzahl, die Größe $1/(1 - \mathcal{L})$ wird auch als Stonerfaktor oder enhancement-Faktor bezeichnet).

Wir erhalten nach (22) für die austauschverstärkte Zustandsdichte des Scandiums:

$$N_o(E_F)/(1-\mathcal{L}) \approx 6 \text{ Zust./eV} \cdot \text{Atom} \cdot \text{Spinr.} \quad (23)$$

Um die Größe von $\mathcal{L}$ zu bestimmen, schätzen wir $N_o(E_F)$ aus der spezifischen Wärme der LE ab, die unabhängig von der Elektron-Elektron-WW ist. Nach MacMillan /51/ gilt für den Zusammenhang zwischen der Zustandsdichte und der spezifischen Wärme der LE

$$N_o(E_F) = \frac{3\gamma}{2\pi^2 K^2 (1+\lambda)} \quad (24)$$

Dabei ist λ die effektive Elektron-Phonon Koppelungskonstante, von der wir annehmen, daß sie beim Sc zu vernachlässigen ist. Nehmen wir für γ den von Gschneidner /52/ gefundenen Wert von $\gamma = 10.8 \text{ mJ/Mol K}^2$, so erhalten wir für die reine Zustandsdichte

$$N_o(E_F) = 2.4 \text{ Zust/eV} \cdot \text{Atom} \cdot \text{Spinr.}$$

und nach (23) für die Konstante $\mathcal{L}$ den Wert:

$$\mathcal{L} \approx 0.6$$

Für die Berechnung der Spinsuszeptibilität des Lu nach Gl. (21) gehen wir davon aus, daß wegen der Temperaturunabhängigkeit der gemessenen Suszeptibilität $\chi_d^{\text{spin}}(T) \equiv 0$. Für χ_L gilt dann: $\chi_L = -1/3 \chi_s^{\text{spin}}$. Nach /48/ ist $\chi_{\text{dia}} = -1.7 \times 10^{-5} \text{ emu/Mol}$. Für χ_{orb} ist uns für Lu keine Abschätzung bekannt. Setzen wir es Null, so erhalten wir mit $\chi_{\text{exp}} = 20.5 \times 10^{-5} \text{ emu/Mol}$ als obere Schranke für χ_s^{spin} :

$$\chi_s^{\text{spin}} = 33 \times 10^{-5} \text{ emu/Mol}$$

und daraus für die "enhancete" Zustandsdichte:

$$N_o(E_F)/(1-\mathcal{L}) \approx 5 \text{ Zust./eV} \cdot \text{Atom} \cdot \text{Spinr.}$$

Aus der spezifischen Wärme $\gamma = 10.2 \text{ mJ/Mol K}^2 / 52/$ ergibt sich für die reine Zustandsdichte bei Vernachlässigung der Elektron-Phonon-Koppelung:

$$N_o(E_F) \approx 2.3 \text{ Zust./eV Atom Spinr.}$$

und für die effektive Elektron-Elektron-WW :

$$\mathcal{L} \approx 0.5$$

Wegen der Vernachlässigung von $\chi_L < 0$ beim Sc und $\chi_{orb} > 0$ beim Lu sind die hier berechneten Werte für für Sc eher zu klein, für Lu eher zu groß abgeschätzt.

8.3 Magnetisierung der dotierten Proben

An allen dotierten Sc- und Lu-Proben wurde im Magnetometer bei einem Feld von 3 kG die Magnetisierung temperaturabhängig bis etwa 35 K und bei 1.6 K feldabhängig bis 50 kG gemessen.

Die nach Abzug der Wirtsmagnetisierung erhaltene Sättigungsmagnetisierung der Gd-Momente ist in guter Übereinstimmung mit der aus der Einwaage bestimmten nominellen Konzentration, wenn man $\mu_{eff} = 8/\mu_B$ annimmt.

Für die schwach konzentrierten Proben ist, besonders beim System Sc:Gd, die Bestimmung der Konzentration mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da der Anteil der Wirtsmagnetisierung, besonders beim Sc, recht groß ist und das Gd-Moment "enhancet" ist $/36/, /70/$. Innerhalb der Fehlergrenzen war jedoch auch hier Übereinstimmung.

Die aus der temperaturabhängigen Messung bestimmte Suszeptibilität folgte einem Curie-Weiss-Gesetz: $\chi_{imp} = C/(T-T_C)$.

Für die Lu-Proben ergab sich für die höchstkonzentrierte Probe (7800 ppm) eine paramagnetische Curietemperatur $T_C = +3$ K. Für alle anderen Proben war innerhalb des Fehlers $T_C = 0$.

Für die Sc:Gd Proben ergab sich wegen der durch die stärkere und temperaturabhängige Wirtssuszeptibilität bedingten Unsicherheit in der Auswertung für alle Proben innerhalb der Fehlergrenzen $T_C = 0$.

9. Zur Auswertung

Nach der Theorie von Dyson /53/ setzt sich in metallischen Proben, die dick sind im Vergleich zur Eindringtiefe der Mikrowelle, die vom Spinsystem absorbierte Leistung P aus einem absorptiven (χ'') und einem dispersiven (χ') Anteil zusammen /54/. In ESR-Experimenten wird, wenn das Modulationsfeld klein gegen die Linienbreite ist, die Ableitung dP/dH gemessen, wobei H das äußere Feld ist. Im Falle lorentzscher Linienform gilt dann für die Ableitung /55/:

$$\frac{dP}{dH} = A \frac{b - 2x - bx^2}{(1+x^2)^2} \quad (25)$$

Dabei ist A die Linienintensität, $x = (H - H_{\text{res}}) / \Delta H$, und b ein Parameter, der die Stärke des dispersiven Anteils beschreibt.

Die Theorie von Plefka sagt für den beim System Sc:Gd und Lu:Gd vorliegenden Fall lorentzförmige Resonanzlinien voraus. Um diesen Sachverhalt zu überprüfen und gleichzeitig die uns interessierenden Parameter Resonanzfeld und Linienbreite zu bestimmen, wurde die Funktion (25) mit dem Calculator-Plotter HP 9820A der Firma Hewlett-Packard an die experimentellen Meßkurven angepaßt. Es zeigte sich, daß sowohl die Lutetium- wie Scandiumproben für Winkel kleiner KF-Aufspaltung perfekte Lorentzform mit einem "Überlagerungsfaktor" von $b=0.8$ hatten. Es zeigte sich jedoch auch, daß für die X-Band Spektren des Scandium für Winkel großer KF-Aufspaltung ($\theta = 0^\circ \dots 30^\circ$) stärkere Abweichungen vom Lorentzprofil auftraten. Die Abweichung machte sich dadurch bemerkbar, daß zur Erzielung einer guten Anpassung der Dispersionsanteil $b=0.3-0.4$ betrug. Ließ man jedoch, was physikalisch sinnvoll ist, den Wert $b=0.8$ unverändert, war nur eine noch schlechtere Anpassung möglich. In Abb. 4 sind für ein Spektrum maximaler Aufspaltung die Fitkurven für die beiden geschilderten Fälle eingezeichnet. Der Unterschied der sich daraus ergebenden Parameter H_{res} und ΔH ist für uns ein Maß für die Größenordnung des systematischen Fehlers, der sich durch die Unsicherheit in der Auswertung dieser Spektren ergibt.

Für die Q-Bandmessungen konnte die Anpassung mit einem konstanten Wert von $b \approx 0.8$ erfolgen. Lediglich für die Spektren nahe $\Theta = 0^\circ$ traten kleinere Abweichungen auf (siehe Abb. 6). Die meisten Spektren wurden aus Gründen der Zeitersparnis nach der Methode von Peter et al. /3/ ausgewertet, die die gleichen Ergebnisse wie der Fit nach (25) liefert.

Für die Anpassung der Gl. (7) und (8) an die Resonanzfeld- und Linienbreitenwerte wurde wie bei der Anpassung der ESR-Spektren verfahren. Die Formeln wurden als Programm in den Rechner eingegeben und die entsprechenden Parameter so lange variiert, bis die vom Plotter ausgeschriebene Kurve optimale Übereinstimmung mit den Meßwerten zeigte.

10. Fehlerbetrachtung

Die in den Zeichnungen und Tabellen angegebenen Fehler für Resonanzfeld und Linienbreite setzen sich aus einem statistischen Fehler, bedingt durch Rauschen, und einem systematischen Fehler zusammen, der gegeben ist durch die Unsicherheit in der Auswertung durch Störsignale, schräge Nulllinie und (oder) Abweichung vom Lorentzprofil. Der durch Feld- und Frequenzmessung bedingte Fehler wird von uns auf max. 0.3 % geschätzt und ist gegen die oben genannten Fehlerquellen i.A. zu vernachlässigen.

Die Genauigkeit, mit der die c-Achse des Kristalls senkrecht zu seiner Drehachse bzw. der des Magneten orientiert war, schätzen wir auf etwa 3° . Der Fehler der Winkelmessung beträgt im Q-Band etwa $\pm 0.5^\circ$ und im X-Band $\pm 2^\circ$.

Den Fehler in der Temperaturangabe für abgepumptes Helium schätzen wir auf 0.05 K, da der Dampfdruck nicht direkt über der Flüssigkeitsoberfläche gemessen wurde. Die Temperaturmeßgenauigkeit im Verdampferkryostat ist, bedingt durch Alterungseffekte des Kohlewiderstandes, etwa $\pm 5\%$.

Die in dieser Arbeit angegebenen Werte für die Gd-Konzentration sind die aus der Einwaage bestimmten nominellen Konzentrationen. Da diese bis auf etwa $\pm 5\%$ mit den Magnetisierungsmessungen übereinstimmen, können wir diesen Wert auch als Fehler in der Konzentrationsangabe annehmen.

11. ESR-Messungen am Sc:Gd

Es wurden alle hergestellten Einkristalle im X-Band Fingerdewar bei 1.8 K und 4.2 K winkelabhängig sowie für die Orientierung $\theta=60^\circ$ temperaturabhängig gemessen. Bis auf die 600 ppm Probe wurde stets eine einzelne Linie beobachtet, die, abhängig von Temperatur und Meßfrequenz, bei Drehung der c-Achse bezüglich H_0 starke Anisotropie in Resonanzfeld und Linienbreite zeigte. Bei der Probe mit der höchsten Konzentration (5800 ppm) zeigten sich bei tiefen Temperaturen starke Einflüsse magnetischer Ordnung, was sich in einem stark von der Lorentzform abweichenden Linienprofil und Hystereseeffekten bemerkbar machte. Bei der 600 ppm Probe trat eine zweite Linie auf, die ebenfalls winkelabhängig war und die wir auf Gadoliniumcluster zurückführen. Derartige Linien wurden auch, allerdings bei höheren Gd-Konzentrationen, im System Y:Gd beobachtet. Diese beiden genannten Proben wurden daher nicht für winkelabhängige Messungen verwendet.

Die Probe mit der geringsten Konzentration (150 ppm) zeigte eine zu schwache Signalintensität, um über einen größeren Winkelbereich vermessen werden zu können. Jedoch auch die anderen Proben konnten wegen der starken Zunahme der Linienbreite und damit verbundenen Intensitätsabnahme für Winkel in der Nähe von $\theta=0^\circ$ in diesem Bereich nicht immer sinnvoll ausgewertet werden, zumal auch eine Abweichung von der Lorentzform bemerkbar wurde. Eine weitere Fehlerquelle war im X-Band durch ein bei etwa 1500 Gauss liegendes Störsignal gegeben, das von Luftverunreinigungen im flüssigen Helium herrührte.

Alle Proben wurden auch für den Winkel $\theta=60^\circ$, das ist der Winkel, für den die inhomogene Linienverbreiterung durch das KF am kleinsten ist, temperaturabhängig bis max. 12 K im X-Band Verdampferkryostat gemessen, um auf diese Weise die homogene Linienverbreiterung zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Abb. 13 angegeben.

Die Proben mit den Konzentrationen 300 ppm, 1000 ppm und 2400 ppm wurden auch im Q-Band Baddewar bei den Temperaturen 1.4 K und 4.2 K winkelabhängig vermessen.

Wie zu erwarten, war hier die Variation des Resonanzfeldes sehr viel größer und außerdem der Einfluß von Störsignalen geringer, so daß wir allgemein diesen Messungen größeres Gewicht beimessen, insbesondere was die Bestimmung des KF-Parameters betrifft.

Die gemessenen Resonanzfelder und Linienbreiten für die verschiedenen Konzentrationen, Temperaturen und Meßfrequenzen sind, als Funktion des Winkels, in den Abbildungen 7-12 dargestellt. Einige typische Spektren sind in den Abbildungen 5 und 6 abgebildet.

11.1 Analyse der Resonanzfeldmeßwerte

Die Anpassung an die Resonanzfeldmeßwerte geschah nach Gl. (7), wobei die freien Parameter das axiale KF D und der Bruch $q = ((a - a_0)^2 + \chi_1^2) / (a - a_0)$ waren. Wie man sieht, läßt sich die Winkelabhängigkeit damit recht gut beschreiben. Bemerkenswert ist vor allem, daß die im X-Band bei 1.8 K experimentell beobachtete starke Abweichung des Resonanzfeldes vom gemeinsamen Schwerpunkt sehr gut durch den letzten Term in Gl. (7) wiedergegeben wird. Dieser Term, der nur im "bottleneck" ($a - a_0 \neq 0$) wirksam wird, trägt implizit der Tatsache Rechnung, daß der Schwerpunkt der FS-Linien beeinflußt wird durch die Koppelung an die (unsichtbare) LE-Resonanz.

Das System Sc:Gd ist damit das erste System dieser Art, bei dem diese Abweichung deutlich beobachtet werden kann. Die Gründe für die ungewöhnliche Größe dieses Effekts sind dabei folgende:

a) Der Wert von $|D|$ für Sc ist mehr als doppelt so groß wie der für Mg und Y. Der für die Abweichung verantwortliche Term ist aber proportional zu $\langle\langle \Delta^2 \omega_m \rangle\rangle$, d.h. zu D^2 . Andererseits ist die Funktion γ_1 im Nenner für alle Systeme etwa von gleicher Größenordnung, wie später gezeigt wird.

b) Wie noch gezeigt wird, befindet sich das System im extremen "bottleneck", d.h. der vor dem Term stehende Faktor $(a-a_0)$ hat seinen größtmöglichen Wert (betragsmäßig): $a-a_0 = -a_0$.

c) Da Sc im Vergleich zu den anderen Systemen die größte enhancete Zustandsdichte hat, hat erwartungsgemäß auch die isotherme g-shift a_0 in diesem Metall ihren größten Wert.

Aus den in a)-c) aufgeführten Gründen ergibt sich, daß der Einfluß dieses Terms etwa fünf bis acht mal so groß wie in den Systemen Y:Gd und Mg:Gd ist und daher dort nicht gefunden wurde.

Um die Größe dieser Abweichung deutlich zu machen, ist in den Abbildungen 7-9 für d. X-Bandmessungen bei 1.8 K das Resonanzfeld als gestrichelte Kurve eingezeichnet, wie es sich für den gleichen Wert von D ohne Berücksichtigung des letzten Terms ergeben würde. Man sieht, daß nur mit dem ersten Moment allein eine Anpassung an die Meßwerte überhaupt nicht möglich gewesen wäre. Für die anderen Temperaturen und Meßfrequenzen ist die Abweichung im Verhältnis zu $\langle\langle \omega_m \rangle\rangle$ geringer, so daß wir sie dort nicht angegeben haben.

In Tabelle II sind die Ergebnisse des Fits für X- und Q-Band angegeben.

Die Werte für den KF-Parameter D stimmen innerhalb des Fehlers gut überein. Durch diese Tatsache wird nachträglich die Annahme eines isotropen g-Faktors gerechtfertigt, denn ein anisotroper g-Faktor würde zur Variation des Resonanzfeldes einen Beitrag

Tabelle II : Die aus den Resonanzfeldmessungen bestimmten Werte für den KF-Parameter D, g-Faktor und Fitparameter q für die verschiedenen Temperaturen, Meßfrequenzen und Gd-Konzentrationen.

<u>X-Band</u>		2400 ppm	1000 ppm	300 ppm
D (G)	1.8 K	-300+-30	-300+-30	-300+-40
	4.2 K	-310+-50	-310+-50	-310+-60
g-Faktor	1.8 K	1.99+- .01	1.99+- .01	1.99+- .01
	4.2 K	1.99+- .01	1.99+- .01	1.99+- .01
q (kG)	1.8 K	2.9+- .6	2.7+- .6	1.4 [*] +-1.0
	4.2 K	14.5+-3.0	14.5+-3.0	14.5+-3.0

<u>Q-Band</u>		2400 ppm	1000 ppm	300 ppm
D (G)	1.4 K	-330+-20	-340+-20	-320+-30
	4.2 K	-345+-30	-330+-30	-315+-40
g-Faktor	1.4 K	1.980+- .005	1.980+- .005	1.980+- .008
	4.2 K	1.980+- .005	1.980+- .005	1.980+- .010
q (kG)	1.4 K	2.2 ^{**}	2.2 ^{**}	2.2 ^{**}
	4.2 K	6.5+-1.5	6.5+-1.5	6.5+-1.5

- * Dieser Wert ist wegen des kleinen untersuchten Winkelbereichs mit einer sehr grossen Unsicherheit behaftet.
- ** Es zeigte sich, daß diese Werte sehr stark mit der Größe von D korreliert sind. Sie wurden daher entsprechend der Definition von q aus dem 4.2 K-Wert berechnet und bei der Anpassung nicht variiert.

liefern, der von der Meßfrequenz abhängt, aber unabhängig ist von der Temperatur. Aus den Fehlergrenzen für D schätzen wir als obere Schranke für die Anisotropie von g ab:

$$|g_{\parallel} - g_{\perp}| < 0.02$$

Die Größe des g -Faktors wird zusammen mit der homogenen Linienverbreiterung bei der Untersuchung des "bottleneck"-Verhaltens in Kap. 11.6 diskutiert werden.

11.2 Analyse der inhomogenen Linienverbreiterung

Die Anpassung an die winkelabhängige inhomogene Linienverbreiterung geschah nach Gl. (8), wobei als Fitparameter jetzt $\Delta H_h + \Delta H_{res}$ und $d = ((a - a_0)^2 + \gamma_1^2) / \gamma_1$ dienten. Für die Berechnung von $\langle \Delta^2 \omega_n \rangle$ wurde $D = -330$ G, der Mittelwert aus den Q-Bandmessungen, angenommen. Bei der Anpassung wurde dabei mehr Wert auf gute Übereinstimmung im Winkelbereich kleiner KF-Aufspaltung ($\theta = 30^\circ \dots 90^\circ$) als für Winkel in der Nähe von 0° gelegt, da dort Bedingung (6) nicht mehr streng erfüllt ist. Wie man sieht, treten dort auch größere Abweichungen auf. Ansonsten beschreibt Gl. (8) die Winkelabhängigkeit recht gut und gibt auch die beobachtete Verschiebung des Minimums wieder. Dadurch ist es möglich, auch aus der Variation der Linienbreite das Vorzeichen von D zu bestimmen.

Die Ergebnisse des Fits sind in Tabelle III wiedergegeben.

In diesem Zusammenhang sei noch die Begründung für die Vernachlässigung der KF-Operatoren höherer Ordnung in Gl. (15) gegeben. Wie bereits erwähnt, wurde die Anpassung zunächst mit dem allgemeinen Operator (15) versucht. Es zeigte sich jedoch, daß die Operatoren O_4^0 und O_6^0 für physikalisch sinnvolle Werte von B_4^0 und B_6^0 das erste Moment kaum verändern, aber die Anpassung an

Tabelle III: Die aus der inhomogenen Linienverbreiterung bestimmten Werte für den "narrowing"-Parameter d und die "Restlinienbreite" $\Delta H_h + \Delta H_{res}$ für die verschiedenen Temperaturen, Meßfrequenzen und Gd-Konzentrationen.

X-Band

Gd-Konzentr.		2400 ppm	1000 ppm	300 ppm
d (kG)	1.8 K	3.8+-0.4	2.7+-0.3	1.8+-0.2
	4.2 K	7.3+-0.8	5.8+-0.6	3.4+-0.4
$\Delta H_h + \Delta H_{res}$ (G)	1.8 K	300+-20	300+-20	250+-30
	4.2 K	350+-20	350+-20	320+-30

Q-Band

Gd-Konzentr.		2400 ppm	1000 ppm	300 ppm
d (kG)	1.4 K	3.7+-0.4	3.1+-0.3	2.8+-0.3
	4.2 K	2.1+-0.2	1.9+-0.2	1.4+-0.2
$\Delta H_h + \Delta H_{res}$ (G)	1.4 K	300+-20	260+-20	280+-30
	4.2 K	330+-20	320+-20	310+-30

die Linienbreite stets schlechter wurde. Wir geben daher für diese Parameter folgende Schranken an:

$$|b_4^0| = |60B_4^0| < 3 \text{ G} \quad \text{und} \quad |b_6^0| = |1260B_6^0| < 1 \text{ G}$$

Der mögliche Einfluß von O_6^6 wurde untersucht, indem H_0 in der Ebene senkrecht zur c-Achse gedreht wurde. Da sich keine Änderung in Resonanzfeld oder Linienbreite zeigte, wurde dieser Term ebenfalls vernachlässigt.

11.3 Messung der homogenen Linienverbreiterung

Die im X-Band Fingerdewar und Verdampferkryostat für $\Theta = 60^\circ$ gemessenen Linienbreiten folgten, mit Ausnahme der 5800 ppm Probe, die bei tiefen Temperaturen Ordnungseffekte zeigte, der Beziehung $\Delta H_h = \Delta H_{res} + bT$. Die Werte für b und ΔH_{res} sind in Tabelle IV angegeben.

Tabelle IV : Die im X-Band für $\Theta = 60^\circ$ gemessenen Werte für die thermische, homogene Linienverbreiterung b und Restlinienbreite ΔH_{res} für das System Sc:Gd.

Gd-Konzentr.	b (G/K)	ΔH_{res} (G)
5800 ppm	26+-3	260+-15
2400 ppm	30+-3	230+-15
1000 ppm	32+-3	220+-15
600 ppm	31+-3	230+-20
300 ppm	30+-3	200+-20

Wie Abb. 16 zeigt, ist im X-Band auch für $\Theta = 60^\circ$ noch eine beträchtliche KF-Aufspaltung vorhanden. Eine Abschätzung zeigt jedoch, daß die hierdurch verursachte inhomogene Linienverbreiterung entsprechend Gl. (8) wegen des starken "narrowing" nur einen zu vernachlässigenden Beitrag zum gemessenen "thermal broadening" liefert. Eine Diskussion der gemessenen b-Werte erfolgt in Kap. 11.6.

11.4 Diskussion der inhomogenen Linienverbreiterung und Abschätzung der Korringarate.

Wie wir Tabelle III entnehmen können, ist der Fitparameter d, der ein Maß für die Stärke des "narrowing" ist, nicht allein über die Funktion $\chi_1(T, \omega_0)$ abhängig von Temperatur und Meßfrequenz ω_0 , sondern hängt auch von der Gd-Konzentration c ab. Wir führen diesen Effekt auf ein zusätzliches "exchange narrowing" durch Gd-Spin-Spin WW zurück. Wir wollen diese WW, ähnlich wie in dem System Y:Gd, durch ein phänomenologisch eingeführtes Austauschfeld H_{SS} beschreiben und in folgender Weise in Gl. (8) berücksichtigen:

$$d = \sqrt{\chi_1^2(T, \omega_0) + H_{SS}^2(c, T, \omega_0)} \quad (26)$$

(dabei haben wir $(a - a_0)^2$ gegen χ_1^2 vernachlässigt).

Daß der Parameter H_{SS} außer von der Konzentration c auch von der Temperatur und dem äußerem Feld H_0 abhängt, soll dadurch begründet werden, daß tiefe Temperaturen oder (und) hohe Felder magnetische Ordnung begünstigen und damit die Spin-Spin-WW beeinflussen.

Nach Gl. (12) und (12a) können wir schreiben:

$$\chi_1(T, \omega_0) = f(T, \omega_0) \delta \quad (27)$$

Aus Gl. (26) folgt dann:

$$\frac{d}{f(T, \omega_0)} = \sqrt{\delta^2 + \frac{H_{ss}^2(c, T, \omega_0)}{f^2(T, \omega_0)}}$$

Um zu einer groben Abschätzung für δ zu gelangen, haben wir in Abb. 14a $d/f(T, \omega_0)$ über der Konzentration c aufgetragen.

Die Extrapolation auf $c=0$ ergibt dann für δ :

$$\delta = (200 \pm 40) \text{ G}$$

Dieser Wert für δ entspricht nach Definition einem Korringa-anstieg von

$$\Delta H_{\text{Korr}}/T = (200 \pm 40) \text{ G/K}$$

in der Hochtemperaturnäherung. Da wir davon ausgehen, daß das System Sc:Gd in dem von uns untersuchten Konzentrationsbereich stark "gebottleneckt" ist (siehe Kap. 11.6), ist der auf diese Weise gewonnene Wert für δ der einzige Anhaltspunkt über die Größe der Korringarate. Er ist etwa von der gleichen Größenordnung wie die für die "bottleneck"-Systeme Mg:Gd und Y:Gd abgeschätzten Werte von 150 G/K bzw. 250 G/K.

Mit diesem Wert für δ erhalten wir nach Gl. (26) für $H_{ss}(c, T, H_0)$ die in Tabelle V angegebenen Werte:

Tabelle V :Die Austauschfelder H_{ss} als Funktion der Gd-Konzentration, Temperatur und Meßfrequenz für Sc:Gd.

	H_{ss} (kG)	X-Band	H_{ss} (kG)	Q-Band
Gd-Konz.	4.2 K	1.8 K	4.2 K	1.4 K
2400 ppm	6.8+-0.8	3.6+-0.5	2.6+-0.3	1.6+-0.2
1000 ppm	5.2+-0.6	2.4+-0.3	1.6+-0.2	1.4+-0.2
300 ppm	2.2+-0.3	1.8+-0.2	1.0+-0.15	0.2+-0.1

Die Tabelle zeigt folgende Systematik:

- a) H_{SS} nimmt zu mit zunehmender Konzentration, d.h. abnehmendem Abstand der Gd-Ionen, was durch die Zunahme der RKKY-WW erklärt wird.
- b) H_{SS} nimmt ab mit abnehmender Temperatur, was durch Ordnungseffekte erklärt werden kann.
- c) H_{SS} wird kleiner mit zunehmendem H_0 , was wir ebenfalls auf Ordnungseffekte zurückführen.

In Abb. 14b ist $H_{SS}(c, T, H_0)$ als Funktion von cT/H_0 aufgetragen. Die Punkte liegen recht gut auf einer Linie, so daß die Größe cT/H_0 ein Parameter zu sein scheint, der das "exchange narrowing" durch Spin-Spin-WW beschreibt.

Zusammenfassend müssen wir sagen, daß diese konzentrationsabhängigen "narrowing"-Mechanismen für Konzentrationen über 300 ppm doch eine beträchtliche Rolle spielen, so daß eine genauere theoretische Berücksichtigung wünschenswert wäre.

11.5 Abschätzung der isothermen g-Verschiebung aus den Resonanzfeldmessungen

Die durch den letzten Term in Gl. (7) beschriebene Abweichung der Resonanzfelder vom gemeinsamen Schwerpunkt gestattet uns eine grobe Abschätzung des isothermen g-Faktors. Für den Fitparameter q , der diese Abweichung beschreibt, gilt nach Gl. (7):

$$q = \frac{(a - a_0)^2 + \chi_1^2(T)}{(a - a_0)}$$

Vernachlässigen wir $(a - a_0)^2$ gegen $\chi_1^2(T)$ und a gegen a_0 , so ergibt sich für die isotherme g-shift a_0 :

* In Kap. 11.6 wird gezeigt, daß sich das System im extremen "bottleneck" befindet.

$$a_0 = \chi_1^2(T)/q$$

Berechnen wir die Funktion $\chi_1^2(T)$ mit dem in Kap. 11.4 bestimmten $\delta = 200$ G, so ergeben sich mit den q -Werten aus Tabelle II folgende g -Verschiebungen:

X-Band	1.8 K:	$\Delta g_0 = 0.15 \pm 0.05$
X-Band	4.2 K:	$\Delta g_0 = 0.15 \pm 0.05$
Q-Band	4.2 K:	$\Delta g_0 = 0.10 \pm 0.05$

Berechnen wir daraus als Mittelwert $g_0 = (2.13 \pm 0.03)$, so ist dieser Wert von gleicher Größenordnung wie in den Systemen Lu:Gd ($g_0 = 2.11$), Y:Gd ($g_0 = 2.15$) /19/ und La:Gd ($g_0 = 2.10$) /46/.

11.6 Diskussion des "bottleneck"-Verhaltens

Alle Proben haben innerhalb des Fehlers den gleichen g -Faktor und keine g -Verschiebung gegenüber dem ionischen Wert. Ebenso zeigen alle Proben für $\Theta = 60^\circ$ eine homogene thermische Linienverbreiterung von $\Delta H_h/T = (30 \pm 3)$ G/K. Die Tatsache, daß diese Werte konzentrationsunabhängig sind, könnte einen zu der Annahme verleiten, daß wir uns schon im isothermen Grenzfall befinden. Folgende Argumente schließen diese Annahme jedoch zwingend aus:

a) g -Faktor und thermische Linienverbreiterung wären, insbesondere angesichts der hohen austauschverstärkten Zustandsdichte von Sc, nur durch ein im Vergleich zu Lu, Y und La extrem kleines sf-Austauschintegral zu erklären, was jedoch physikalisch nicht zu begründen wäre.

b) Bedingung (6) wäre nicht mehr erfüllt, das heißt, wir müßten wenigstens für $\Theta = 0^\circ$ eine Aufspaltung sehen.

c) Die beobachteten Abweichungen der Resonanzfelder vom gemeinsamen Schwerpunkt gemäß Gl. (7) dürften im isothermen Fall nicht auftreten.

Wir nehmen daher an, daß die in Kap. 11.4 und 11.5 berechneten Werte für die isotherme Linienverbreiterung und g-Verschiebung das System beschreiben und wir uns bei allen gemessenen Proben "tief" im "bottleneck" befinden.

Die Tatsache, daß die gemessenen Werte für das "thermal broadening" und den g-Faktor konzentrationsunabhängig sind, läßt sich dadurch erklären, daß die LE-Gitterrelaxationsrate δ_{eL} in den von uns untersuchten Proben im Wesentlichen durch die Gd-Konzentration selbst bestimmt wird. In dieser Hinsicht ist das System Sc:Gd dem in /56/ beschriebenen System ähnlich.

Wir wollen nun zu einer Abschätzung dieser Rate unter Verwendung der in Kap. 11.4 gewonnenen Korringarate und der "detailed balance" Relation /41/ kommen.

Nach der "detailed balance" Beziehung gilt für die Overhauser-rate δ_{ei} :

$$\frac{\delta_{ei}}{\delta_{ie}} = \frac{\chi_i}{\chi_e^{spin}} \quad (28)$$

Dabei ist χ_i die statische Suszeptibilität der lokalisierten Momente und χ_e^{spin} die in Kap. 8.2 definierte Spinsuszeptibilität der LE. Für χ_e^{spin} setzen wir den dort gefundenen Wert von $\chi_e^{spin} = 37 \times 10^{-5}$ emu/Mol ein. Für χ_i nehmen wir ein Curiegesetz an mit dem in /36/ bestimmten Wert von $p_{eff} = 11.0 \mu_B$:

$$\chi_i = 16 \text{ emu} \times K \times \text{Mol}^{-1} \text{at}^{-1}$$

Der isothermen Korringaverbreiterung $\Delta H_{Korr}/T = 200 \text{ G/K}$ entspricht eine Relaxationsrate

$$\delta_{ie} = 4 \times 10^9 \text{ sec}^{-1} K^{-1}$$

Damit ergibt sich nach (28) für die Overhauserrate:

$$\delta_{ei} = 1.7 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1} \text{ at}\%^{-1}$$

Nach Hasegawa /1/ gilt für die homogene Linienverbreiterung im "bottleneck":

$$\frac{\Delta H}{T} h = \frac{1}{1 + \frac{\delta_{ei}}{\delta_{eL}^{Gd} \cdot c + \delta_{eL}^o}} \frac{\Delta H_{korv}}{T} \quad (29)$$

Dabei haben wir angenommen, daß sich die LE-Gitterrelaxationsrate aus einem Anteil $\delta_{eL}^{Gd} \cdot c$, der proportional zur Gd-Konzentration ist, und einem Anteil δ_{eL}^o für den reinen Wirt zusammensetzt. Den sogenannten dynamischen Term haben wir dabei in Gl. (29) vernachlässigt. Dieser Term ist abhängig von der Gd-Konzentration und der Temperatur und beeinflusst auch die g-Verschiebung. Da diese jedoch temperaturunabhängig ist, scheint uns die Vernachlässigung gerechtfertigt.

Um Gl. (29) innerhalb der Fehlergrenzen für alle gemessenen Konzentrationen zu erfüllen, muß für δ_{eL}^{Gd} und δ_{eL}^o gelten:

$$\begin{aligned} \delta_{eL}^{Gd} &= 3 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1} \text{ at}\%^{-1} \\ \delta_{eL}^o &< 2 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1} \end{aligned}$$

Der Wert für δ_{eL}^{Gd} ist von vergleichbarer Größenordnung wie in den Systemen Y:Gd ($\delta_{eL}^{Gd} = 8 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1} \text{ at}\%^{-1}$) und La:Gd /46/ ($\delta_{eL}^{Gd} = 10^{11} \text{ sec}^{-1} \text{ at}\%^{-1}$). Der Wert für δ_{eL}^o ist allerdings um zwei Größenordnungen kleiner als in diesen Systemen. Der Grund mag einmal in der geringen Anzahl von Versetzungen und Fehlstellen speziell in Sc-Einkristallen liegen, zum anderen wird sicher auch die Spin-Bahn-WW der LE mit den Gitteratomen aufgrund der kleineren Kernladungszahl Z des Scandiums eine Rolle spielen (diese WW ist bekanntlich proportional Z^2). Für das System Mg:Gd /17/ allerdings schätzen die Autoren für die 400 ppm

Probe ein $\delta_{eL} = 10^9 \text{ sec}^{-1}$ ab, d.h. für das δ_{eL}^o ergäbe sich ein noch viel kleinerer Wert als in unserem Fall.

Ein $\delta_{eL}^o = 10^9 \text{ sec}^{-1}$ entspricht etwa einer Linienbreite der LE-Resonanz von 300 G. Trotzdem wird diese Resonanz im "bottleneck" nicht zu beobachten sein, da die LE an die lokalisierten Spins gekoppelt sind und mit diesen eine gemeinsame Resonanz machen.

12. ESR-Messungen am Lu:Gd

Die Temperaturabhängigkeit der Resonanzen wurde für die beiden Einkristalle im Fingerdewar und Verdampferkryostat für eine Orientierung von $\Theta = 55^\circ$ im X-Band untersucht. Die polykristallinen Proben wurden nur im Verdampferkryostat gemessen. Die Meßergebnisse sind in Abb. 19 angegeben.

Der mit 1700 ppm Gd dotierte Einkristall wurde im Fingerdewar bei 1.8 K winkelabhängig gemessen. Linienbreite und Resonanzfeld sind in Abb. 18 angegeben.

Die Anpassung an die winkelabhängigen Resonanzfeldmeßwerte erfolgte nach Gl. (7), wobei jedoch die 1. Näherung ausreichte und der letzte Term keinen Einfluß hat, da das System im isothermen Gleichgewicht und somit $a - a_0 = 0$. Die Winkelabhängigkeit ist dann einfach durch $(3\cos^2\Theta - 1)$ gegeben. Der Fit ergab als KF-Parameter D:

$$D = -63(6) \text{ G}$$

und den g-Faktor

$$g = 2.11(1)$$

Die Anpassung an die Linienbreite nach Gl. (8) zeigt die gestrichelte Kurve in Abb. 18, die für $|D| = 82 \text{ G}$ berechnet wurde. Sie gibt den Verlauf der Meßwerte nicht sehr gut wieder, und auch die Größe von $|D|$ ist in schlechter Übereinstimmung mit den Resonanzfeldmessungen, zumal die Systeme Y:Gd /19/, Sc:Gd und Mg:Gd /17/, /21/ zeigen, daß sich durch Spin-Spin-WW eher ein zu kleiner Wert ergeben sollte. Es wurde daher eine Anpassung mit der Quadratwurzel aus dem zweiten Moment versucht, die ein Maß für die inhomogene Linienverbreiterung ohne "narrowing" ist /57/. Das Ergebnis ist die ausgezogene Kurve für $|D| = 55 \text{ G}$, die die Winkelabhängigkeit etwas besser beschreibt.

Aus der Tatsache, daß dieser Wert jedoch kleiner als der aus den Resonanzfeldmeßwerten bestimmte ist, schließen wir doch auf ein vorhandenes "narrowing", das jedoch kleiner als in Gl. (8) vorausgesagt ist.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten mag darin liegen, daß das System Lu:Gd im Gegensatz zu den anderen das einzige nicht "gebottleneckte" ist, und daß der nur im "bottleneck" wirksame "hopping" Prozeß /8/,/58/ für die Verschmälerung doch eine größere Rolle spielt als angenommen. Ein weiterer Grund für das geringere "narrowing" mag auch eine kleinere Spin-Spin-WW sein, die einmal durch eine homogenere Verteilung, zum anderen durch die kleinere sf-WW bedingt ist.

Um den vermuteten isothermen Grenzfall experimentell zu überprüfen, wurden die polykristallinen Proben mit verschiedenen Gd-Konzentrationen gemessen. Die Verwendung polykristalliner Proben bewirkt zwar eine inhomogene Linienverbreiterung, das Resonanzfeld sollte jedoch nicht beeinflusst werden, da die räumliche Mittelung über die Orientierungsabhängigkeit verschwindet (Ω : Raumwinkel):

$$\int_{\Omega=4\pi}^{\pi} (3\cos^2\theta - 1) d\Omega = \int_0^{\pi} (3\cos^2\theta - 1) 2\pi \sin\theta d\theta = 0$$

Bei der Bestimmung der Korringarate sollte man jedoch eine zu kleine Steigung messen, da bei zunehmender Temperatur der homogenen Linienverbreiterung eine zunehmende Verschmälerung der inhomogen verbreiterten Komponenten überlagert ist (beschrieben durch den letzten Term in Gl. (8)).

Wegen des relativ kleinen Wertes von D im Vergleich zur Korringarate spielt dieser Effekt jedoch beim Lu:Gd keine große Rolle. So ergeben die Messungen sogar eine größere Steigung als an den

einkristallinen Proben. Das Abweichen der Linienbreiten bei tiefen Temperaturen und hohen Konzentrationen vom linearen Verlauf ist auf WW-Effekte zurückzuführen.

Aus dem für alle polykristallinen Proben innerhalb des Fehlers gleichen Korringaanstiegs von $\Delta H_{\text{Korr}}/T=86$ G/K schließen wir, daß der isotherme Grenzfall vorliegt. Die g-Faktoren zeigen eine gewissen Streuung um $g=2.11$, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß, bedingt durch die Art der Probenherstellung, keine statistische Verteilung der Kristallachsenorientierungen vorliegt.

Damit der isotherme Grenzfall erfüllt ist, muß die LE-Gitterrelaxationsrate $\delta_{\text{eL}}^{\circ}$ groß gegen die Overhauserrate sein. In diesem Fall führt das zu der Abschätzung $\delta_{\text{eL}}^{\circ} > 10^{12} \text{ sec}^{-1}$. Große Werte für $\delta_{\text{eL}}^{\circ}$ scheinen typisch für schwere Wirtsgitter zu sein. So zeigen die Systeme Au:Gd /8/ und Th:Gd /59/ ebenfalls kein "bottleneck".

13. Zusammenfassung und Diskussion

In Tabelle VI sind zusammenfassend die in dieser Arbeit für die Systeme Sc:Gd und Lu:Gd abgeschätzten Werte angegeben, die das dynamische Verhalten der lokalisierten Spins, der LE und die WW miteinander beschreiben. Zum Vergleich sind auch noch die entsprechenden Werte aufgeführt, die an einkristallinem Y:Gd /19/ und Mg:Gd /17/, /21/ sowie polykristallinem, kubischen La:Gd /46/ bestimmt wurden.

Wenn man bedenkt, daß für Sc:Gd und Y:Gd die isotherme g-shift und Korringarate in recht grober Weise abgeschätzt wurde, ist die qualitative Übereinstimmung der daraus abgeleiteten Größen doch noch zufriedenstellend. (Für Mg:Gd scheint uns allerdings $N_0(E_F)$ wesentlich zu klein, J_{sf} dagegen zu groß abgeschätzt zu sein). Wegen dieser Unsicherheit scheint uns eine eingehendere Diskussion nicht sinnvoll, so daß wir anhand von Tabelle VI nur feststellen wollen, daß die sf-Austauschkonstanten von gleicher Größenordnung sind und die Unterschiede in der isothermen g-shift und Korringarate qualitativ durch die Unterschiede in Zustandsdichte und LE-"enhancement" erklärt werden.

Sehr große Unterschiede treten allerdings bei den Werten für die LE-Gitterrelaxationsrate δ_{eL}^0 auf, die verantwortlich ist für das unterschiedliche "bottleneck"-Verhalten der Systeme. δ_{eL}^0 nimmt offenbar sehr stark ab mit kleiner werdendem Atomgewicht der Wirtsatome, und zwar stärker als mit dem Quadrat der Kernladungszahl Z, wie es ein Relaxationsmechanismus durch Spin-Bahn-WW vermuten ließe.

Im folgenden Abschnitt wollen wir die mit ESR-Messungen bestimmten KF-Parameter $D=b_2^0$ für die Systeme Y, Lu, Sc und Mg diskutieren, die wir zu diesem Zweck in Tabelle VI aufgeführt haben. Zum Vergleich sind die von Touborg und Høgg /33/ aus Magnetisierungsmessungen bestimmten KF-Parameter $A_2^0 \langle r^2 \rangle^+$

⁺Die $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ sind definiert wie in Ref. /38c/

Tabelle VI Übersicht über die experimentellen Ergebnisse. Bedeutung der Symbole siehe Verzeichnis S.6

	Lu:Gd	La:Gd ^(a)	Y:Gd ^(b)	Sc:Gd	Mg:Gd ^(c)
$N_O(E_F)$ (Zst./eV Spin)	2.3	1.3	≈ 2	2.4	≈ 0.2
α	≤ 0.5	0.5	≈ 0.5	> 0.6	≈ 0
Δg_O	0.11(1)	0.12(1)	0.15(5)	0.13(3)	---
$\Delta H_{Korr}/T$ (G/K)	80(8)	75(5)	250(75)	200(40)	≈ 150
δ_{1e} ($10^9 \text{ sec}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	1.4	1.3	4	≈ 4	---
δ_{e1} ($10^{11} \text{ sec}^{-1} \text{ at. g}^{-1}$)	9	9	50	≈ 17	---
δ_{eL}^O (10^{11} sec^{-1})	> 20	7	6	< 0.02	< 0.01
δ_{eL}^{Gd} ($10^{11} \text{ sec}^{-1} \text{ at. g}^{-1}$)	---	1	8	3	---
$\langle J_{gf}(0) \rangle$ (meV)	24	46	30	23	≈ 200
$\sqrt{\langle J_{eff}^2(q) \rangle}$ (meV)	26	44	40	40	---

(a) Ref./46/ (b) Ref./19/ (c) Ref./21/

für die nicht S-Zustände Tb^{3+} , Dy^{3+} und Er^{3+} angegeben. Für Sc und Y sind zusätzlich die aus NMR-Messungen /60/ bestimmten Werte für den elektrischen Feldgradienten am Kernort angegeben, der im Scandium direkt am Sc^{45} Kern, im Yttrium indirekt durch Messung an verdünntem Sc, bestimmt wurde.

Eine quantitative Aussage über die Größe von KF-Parametern ist aus folgenden Gründen schwierig:

1. Der Grundzustand des freien Gd^{3+} -Ions hat durch Beimischung von höherliegenden (mindestens $32\,000\,cm^{-1}$ im Isolator) Spin-Bahn-Multipletts nach Berechnungen von Wybourne /61/ folgende Form:

$$|{}^8\mathcal{F}_{\frac{7}{2}}, m_J\rangle = .9866|{}^8S_{7/2}, m_J\rangle + .1618|{}^6P_{7/2}, m_J\rangle - .0123|{}^6D_{7/2}, m_J\rangle \\ + \text{kleinere Beiträge}$$

Die KF-Aufspaltung des reinen ${}^8S_{7/2}$ ist Null, der Beitrag der anderen Zustände ist jedoch so klein, daß eine ganze Reihe von Effekten höherer Ordnung ebenso wie relativistische Effekte von vergleichbarer Größenordnung werden, die sonst bei nicht S-Zuständen vernachlässigt werden können.

2. Der Ursprung des KF ist vielfältiger Natur und im einzelnen schwierig zu bestimmen. Es spielen Kovalenzeffekte, Überlapp und bei Metallen "Abschirm"-Effekte eine dominierende Rolle. Das Punktladungsmodell erweist sich, selbst für nicht S-Zustände, als schlechte Beschreibung.

Betrachten wir in Tabelle VII die Werte für $A_2^0\langle r^2\rangle$ für die Ionen Er^{3+} , Tb^{3+} und Dy^{3+} , so stellen wir fest, daß für verschiedene Ionen in ein- und demselben Wirt große Differenzen auftreten, die nicht durch die Unterschiede von $\langle r^2\rangle$ erklärt werden können. Vergleicht man die Parameter für ein- und dasselbe Ion in verschiedenen Wirtsmetallen miteinander, so sollte

Tabelle VII: Übersicht über die axialen KF-Parameter für Gd^{3+} und nicht S-Zustände.

Wirtsmetall	Y	Lu	Sc	Mg
Ionenradius (e) (Å)	0.92	0.85	0.81	0.66
c/a-Verhältnis (e)	1.571	1.585	1.593	1.623
c/a - c/a _{ideal}	-0.062	-0.048	-0.040	-0.010
$D=b_2^0$ (Gd^{3+}) (G)	-150(20) (a)	-63(6)	-330(30)	+140 (b)
A_2^0, r^2 (Tb^{3+}) (K)	-94 (c)	-63(6) (c)	-30(5) (c)	---
A_2^0, r^2 (Dy^{3+}) (K)	-53(3) (c)	-22(2) (c)	-12(3) (c)	---
A_2^0, r^2 (Er^{3+}) (K)	-122(12) (c)	-63(5) (c)	-22(2) (c)	---
V_{ZZ} (^{45}Sc) ($10^{22} cm^{-3}$)	67.8 (d)	---	26.4 (d)	---

(a) Ref./19/

(b) Ref./21/

(c) Ref./33/

(d) Ref./60/

(e) Ref./19/

nach dem Punktladungsmodell $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ proportional zu $(c/a - c/a_{\text{ideal}})$ sein. (c/a und $c/a_{\text{ideal}} = \sqrt{8/3}$ sind die c/a -Verhältnisse des Wirtes, bzw. der idealen hcp-Struktur. Ihre Differenz ist proportional dem Quadrupolmoment der Umgebung /62/). Die Meßwerte sind zwar hiermit in qualitativer Übereinstimmung, die quantitative Übereinstimmung ist jedoch auch hier schlecht.

In qualitativer Übereinstimmung mit den A_2^0 -Werten für Sc und Y sind auch die Feldgradienten am Kernort, die mit NMR am Sc^{45} -Kern bestimmt wurden /60/⁺.

Sehen wir uns zum Vergleich die Werte für $D=b_2^0$ an, so ist zunächst keine Korrelation zu den Größen von $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ festzustellen, lediglich für Y und Lu ist das relative Größenverhältnis in etwa gleich. Für Mg ergibt sich sogar ein dem Punktladungsmodell widersprechendes Vorzeichen, und für Sc:Gd ein viel zu großer Wert.

Newman und Urban /63/ haben für ionische Kristalle ein Modell vorgeschlagen, in dem die Parameter b_2^0 und $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ auf Größen $\overline{b_2^0}$ und $\overline{A_2^0}$ zurückgeführt werden, die nur noch die Art der WW mit den Liganden, aber nicht mehr deren räumliche Lage und Abstand enthalten. In diesem Modell gelingt es für viele Systeme, wesentlich konsistentere Werte für die Parameter b_2^0 und A_2^0 zu erhalten. Jedoch auch die Anwendung dieses Modells auf die hier betrachteten Systeme kann die Diskrepanzen nicht beseitigen und den großen Wert von b_2^0 für Sc erklären. Wir wollen daher im folgenden einige mögliche Gründe für die Größe von b_2^0 in Sc untersuchen:

⁺Der elektrische Feldgradient am Kernort wird bestimmt durch das Quadrupolmoment der Gitterumgebung und das der Atomhülle, die beide durch die entsprechenden shielding-Faktoren $(1-\chi)$ und $(1-R)$ modifiziert werden. Geht man davon aus, daß der Hüllenbeitrag und die shielding-Faktoren in beiden Fällen gleich sind, resultiert für Y ein wesentlich größerer Gitterbeitrag zu q_{loc} als für Sc, in Übereinstimmung mit den A_2^0 -Werten.

a) Die von uns angewandte Methode der Einkristallherstellung hat eine zusätzliche axiale Störung, möglicherweise nur an der Oberfläche, zur Folge.

Diese Möglichkeit ist jedoch weitgehend dadurch auszuschließen, daß die für die Magnetisierungsmessungen von Touborg und Høg /33/ verwendeten Kristalle nach der gleichen Methode hergestellt wurden und sich diese Störung auch dort hätte zeigen müssen. Da für die Q-Bandmessungen die Kristalle zersägt und abgeätzt wurden, kann es sich auch nicht um eine Störung nur an der Oberfläche des Kristalls handeln.

b) Durch die unterschiedlichen Ionenradien zwischen Sc^{3+} (0.81 Å) und Gd^{3+} (0.97 Å) ist die lokale Umgebung derart gestört, daß ihr ein kleineres c/a-Verhältnis entspricht.

Dieses Argument müßte im Wesentlichen auch für die Ionen Tb^{3+} , Er^{3+} und Dy^{3+} gelten, deren Ionenradien auch zu "groß" für Sc sind. Ein entsprechender Einfluß auf die Meßwerte ist jedoch dort nicht festzustellen.

c) Der d-Charakter der LE an der Fermikante und die geringe d-Bandbreite bewirken die Bildung eines virtuellen gebundenen Zustandes, der der 5d-Konfiguration des Gd^{3+} entspricht. Dieser Zustand hat, durch KF-Aufspaltung, eine asphärische negative Ladungsverteilung, die den Wert von D (d.h. das Quadrupolmoment der Hülle) vergrößert.

Gegen diese, zuerst von Williams und Hirst /6/ vorgeschlagene Erklärung spricht, daß sie bisher nur in Systemen von Bedeutung war, bei denen eine Ladungsdifferenz zwischen Wirt und magnetischem Ion besteht (z.B. Au:Yb /6/, Mg:Gd /17/, /21/, LaSb:Er /28/). Zum anderen sollte sie dann auch bei den nicht S-Zuständen zu beobachten sein, da sich bei ihnen die energetische Lage der 5d-Niveaus vom Gd kaum unterscheidet /64/.

d) Bei der Untersuchung der KF-Aufspaltung von Gd^{3+} wurde bis jetzt stets der Einfluß von LE außeracht gelassen. Möglicherweise sind auch sie für Beiträge höherer Ordnung verantwortlich, die von Parametern wie Zustandsdichte, Bandbreite, Elektron-Elektron-Koppelung usw. bestimmt werden, in denen sich gerade das Sc vom Lu und Y stark unterscheidet. Mit diesen Effekten ist natürlich n i c h t irgendeine unterschiedliche Ladungsverteilung gemeint, denn diese müßte S- wie nicht S-Zustände gleichermaßen beeinflussen, sondern Effekte, die wegen ihrer Kleinheit bei den nicht S-Zuständen zu vernachlässigen sind.

Da, wie wir gezeigt haben, die Punkte a)-c) keine entscheidende Rolle spielen können, sind für uns die unter d) gemachten Annahmen die einzige mögliche Erklärung für den großen Wert von D für Gd^{3+} in Sc.

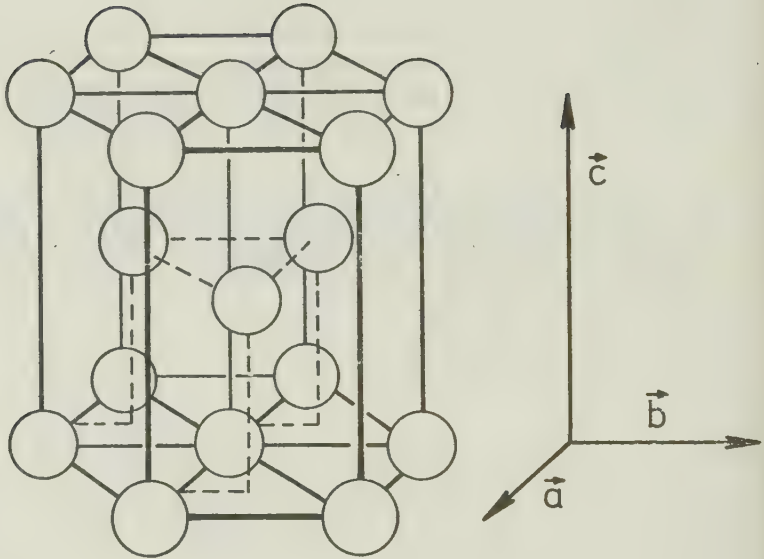


Abb. 1: Einheitszelle und Kristallachsen der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp).

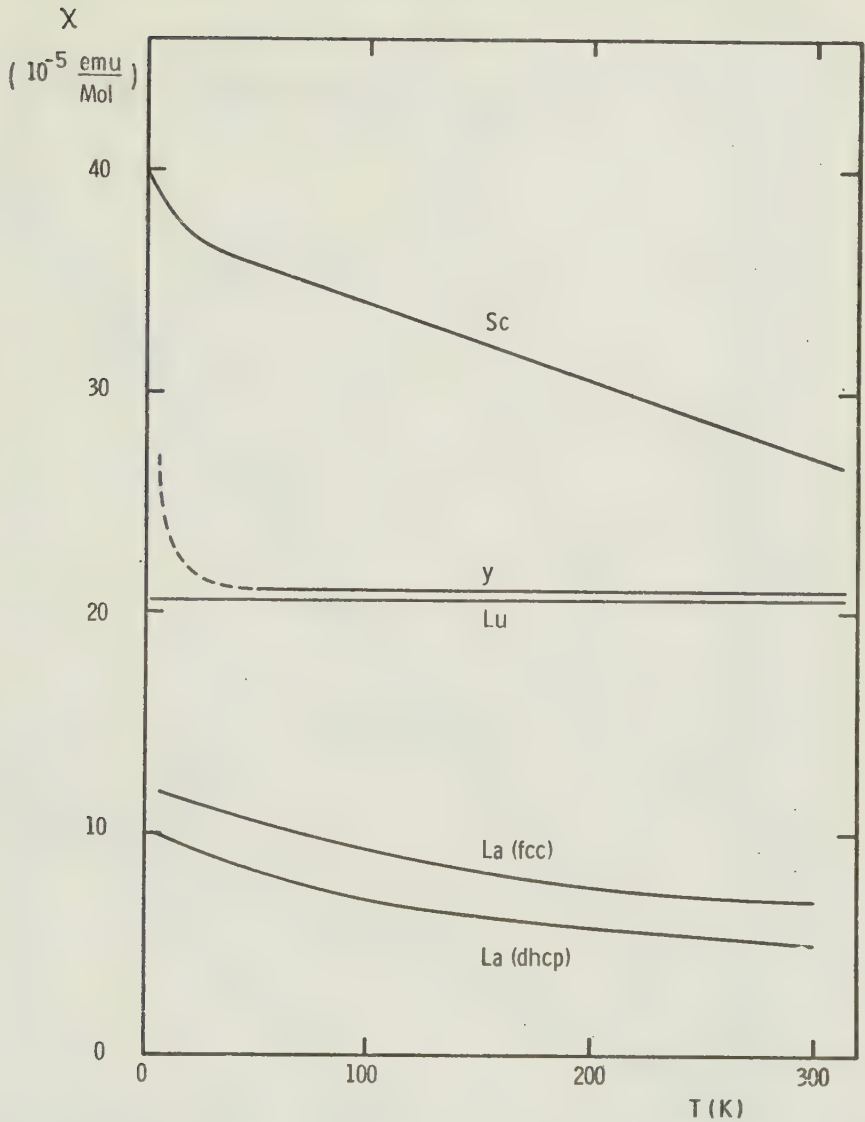


Abb.2: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten von Scandium, Yttrium, Lutetium und Lanthan/46/.

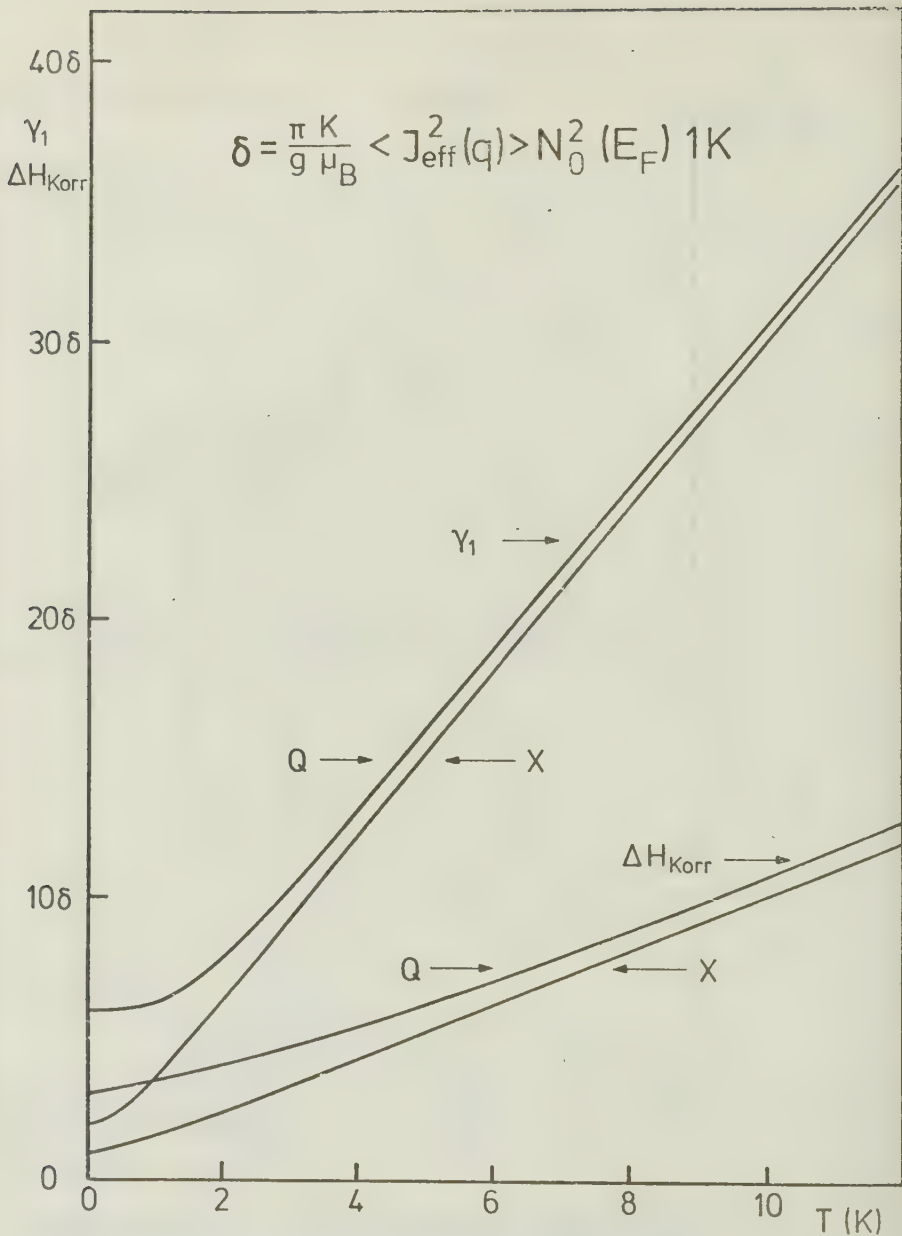


Abb.3: Temperaturabhängigkeit der durch Gl.(12) definierten Funktion $\gamma_1(T)$, die ein Maß für die Stärke des "exchange-narrowing" ist, und der Korringabreiten für X- und Q-Band.

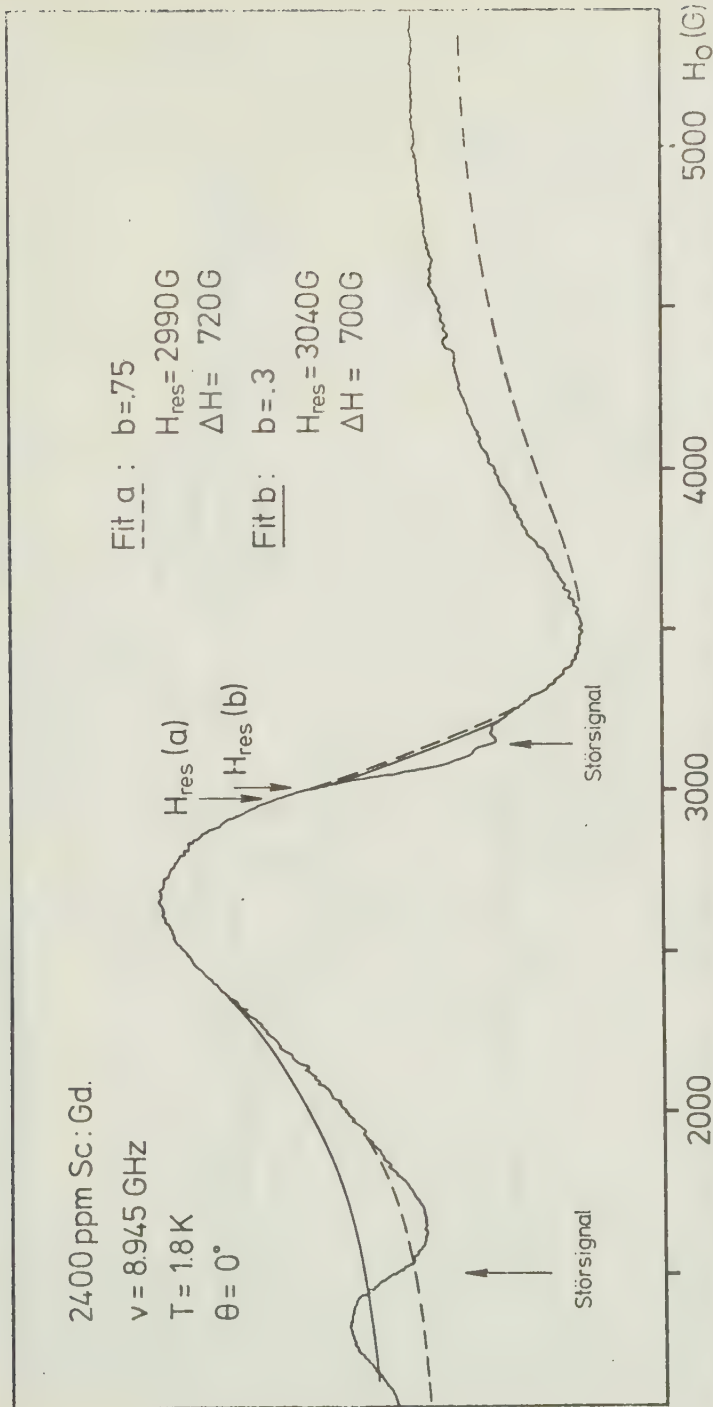


Abb. 4: X-Band ESR-Spektrum für 2400 ppm Sc:Gd für $\theta = 0^\circ$ und $T = 1.8 \text{ K}$. Soweit sie von der Meßkurve abweichen sind die Fitkurven nach Gl. (25) für zwei verschiedene Überlagerungsverhältnisse b eingezeichnet.

2400 ppm Sc:Gd

$\nu = 8.945 \text{ GHz}$

$T = 1.8 \text{ K}$

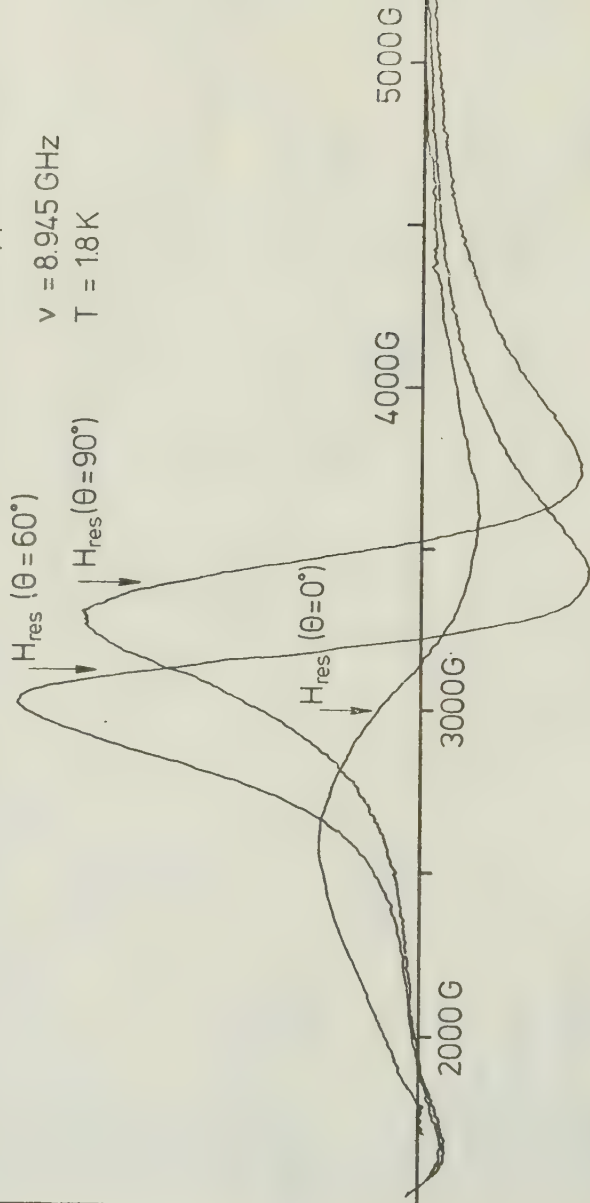


Abb. 5: X-Band ESR-Spektren für 2400 ppm Sc:Gd bei 1.8 K für drei verschiedene Kristallorientierungen.

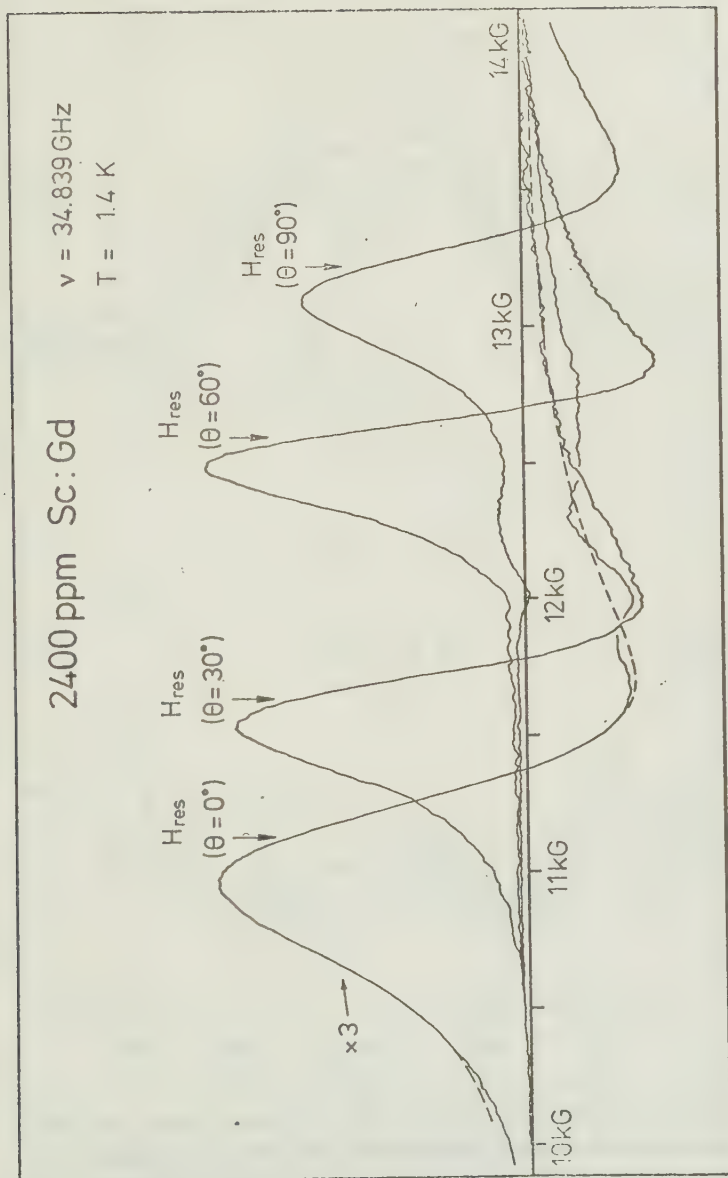


Abb.6: Q-Band ESR-Spektren für 2400 ppm Sc:Gd bei 1.4 K für vier verschiedene Kristallorientierungen. Die gestrichelte Kurve gibt den Fit nach Gl.(25) an, die übrigen Spektren sind perfekt lorentzförmig.

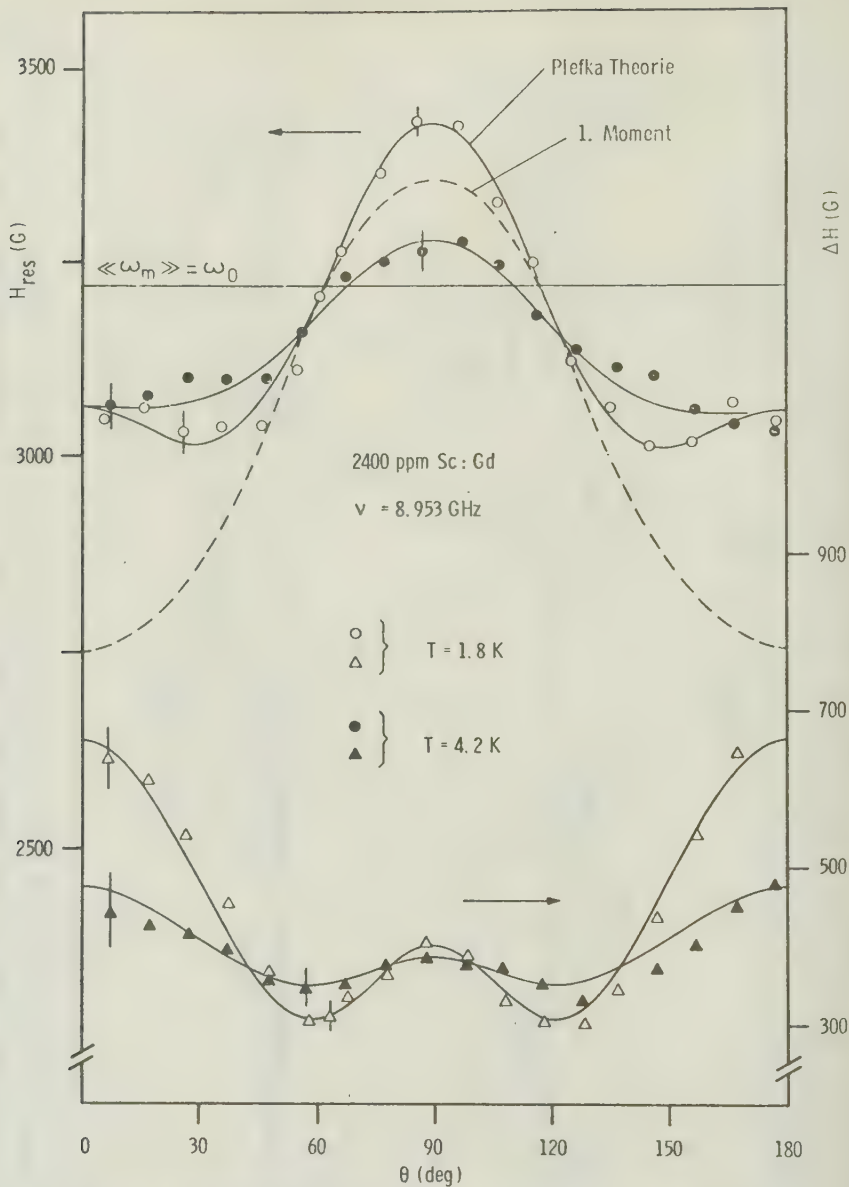


Abb.7: Winkelabhängigkeit des Resonanzfeldes und der Linienbreite für 2400 ppm Sc:Gd im X-Band bei 1.8 K und 4.2 K. Die durchgezogenen Kurven sind die Fitkurven nach Gl.(7) und Gl.(8). Die gestrichelte Kurve ist das 1. Moment der FS-Linien für den gleichen Wert von D und 1.8 K.

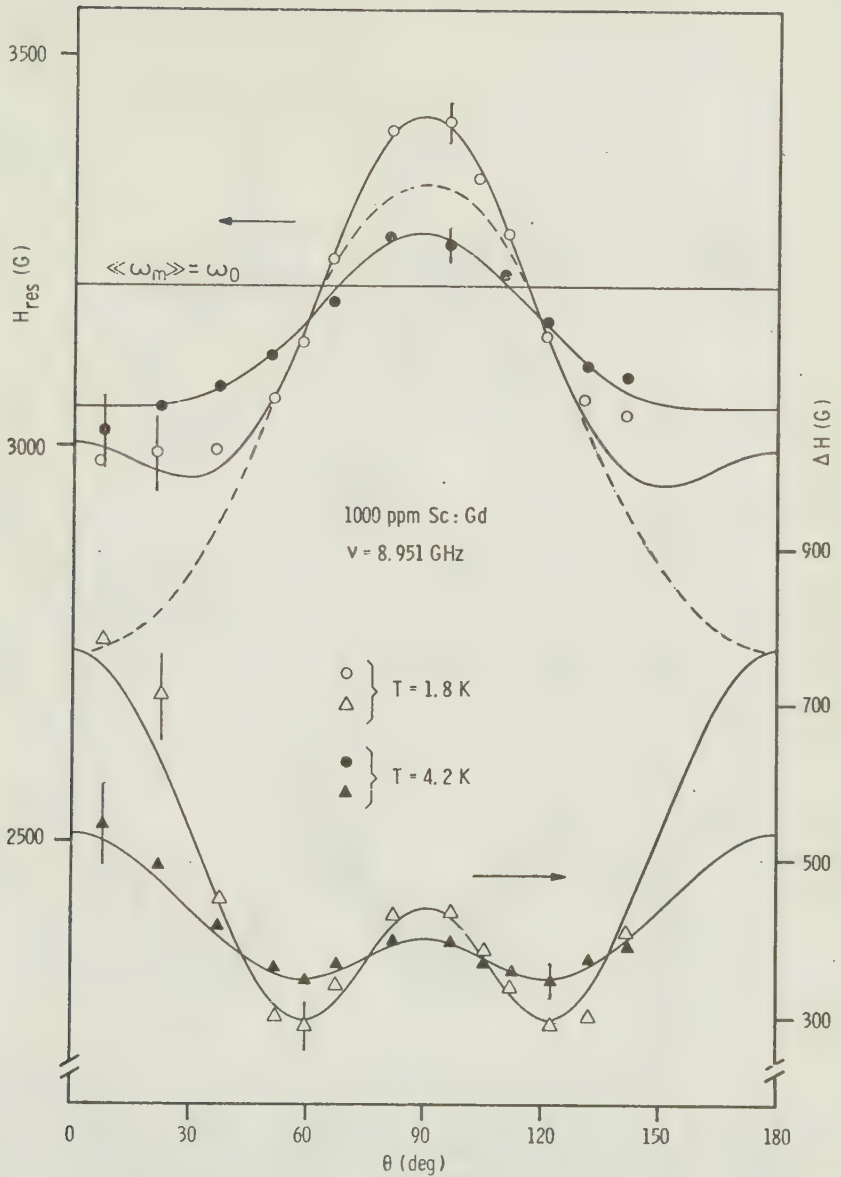


Abb.8: Winkelabhängigkeit des Resonanzfeldes und der Linienbreite für 1000 ppm Sc:Gd im X-Band bei 1.8 K und 4.2 K. Die durchgezogenen Kurven sind die Fitkurven nach Gl.(7) und Gl.(8). Die gestrichelte Kurve ist das 1. Moment der FS-Linien für den gleichen Wert von D und 1.8 K.

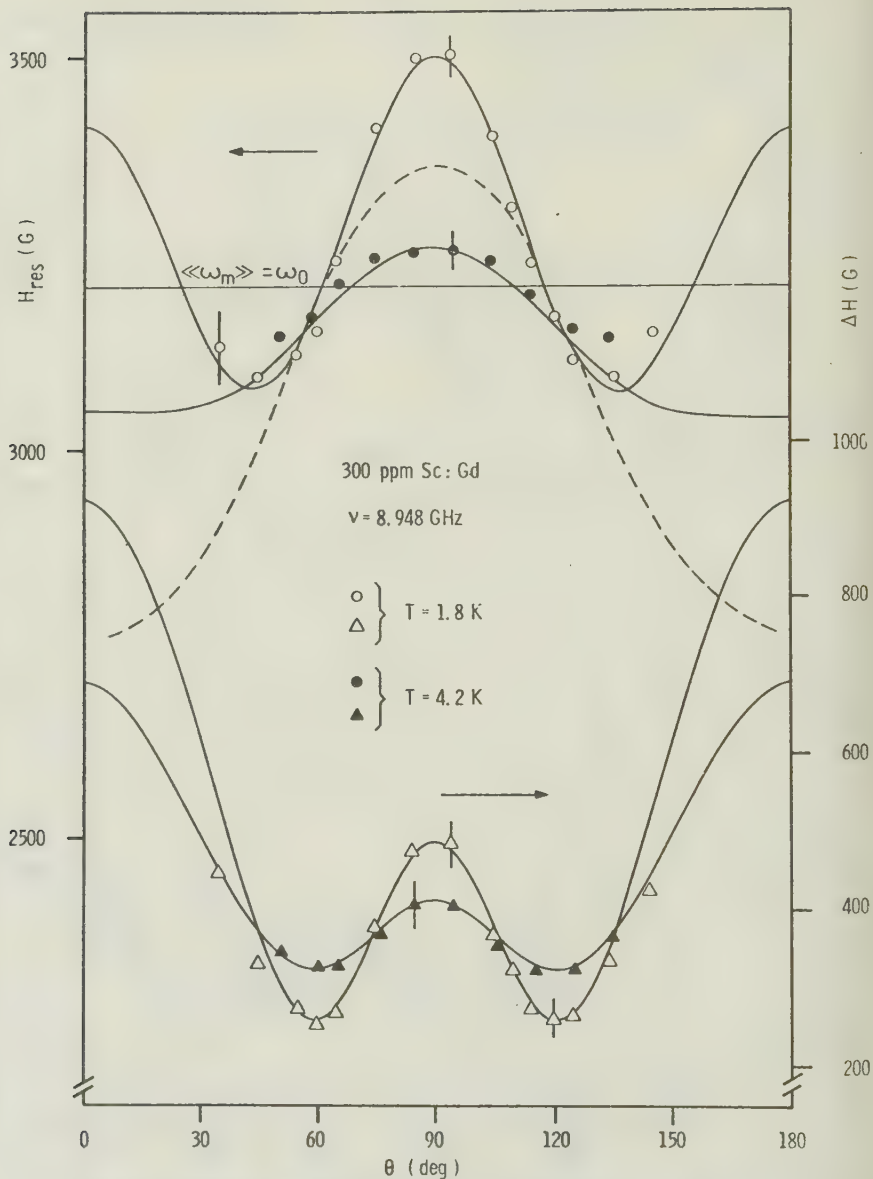


Abb.9: Winkelabhängigkeit des Resonanzfeldes und der Linienbreite für 300 ppm Sc:Gd im X-Band bei 1.8 K und 4.2 K. Die durchgezogenen Kurven sind die Fitkurven nach Gl.(7) und Gl.(8). Die gestrichelte Kurve ist das 1. Moment der FS-Linien für den gleichen Wert von D und 1.8 K.

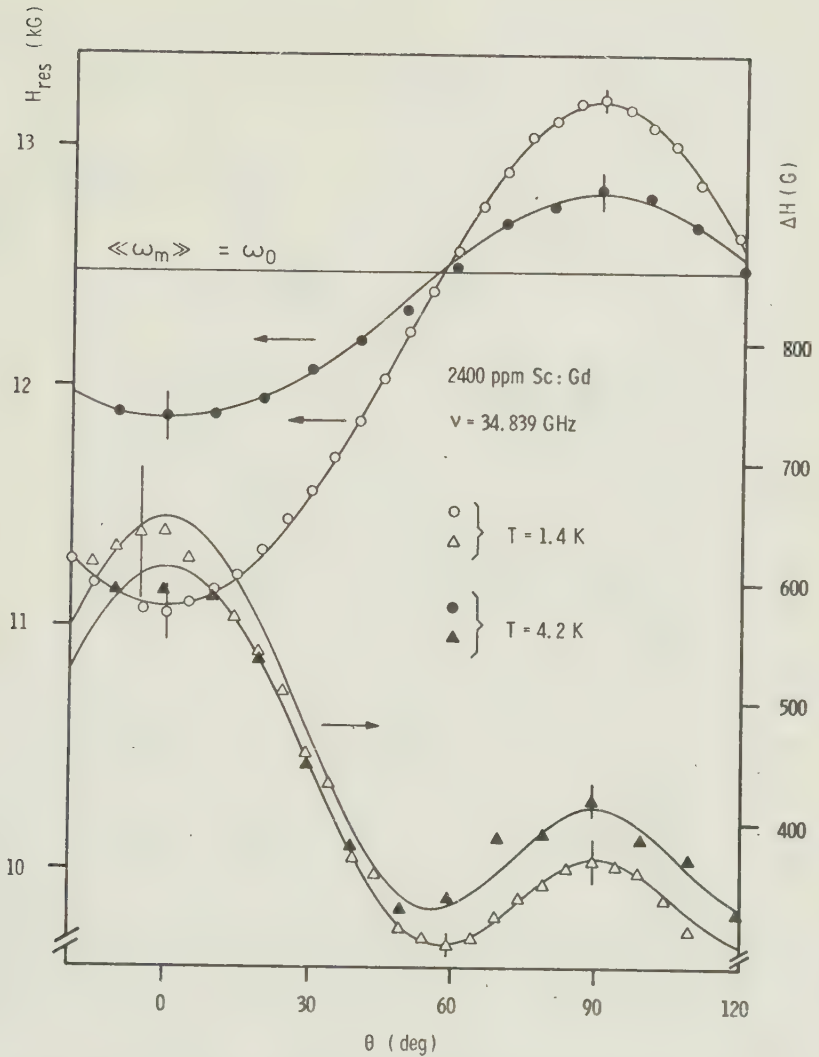


Abb.10: Winkelabhängigkeit des Resonanzfeldes und der Linienbreite für 2400 ppm Sc:Gd im Q-Band bei 1.4 K und 4.2 K. Die durchgezogenen Kurven sind die Fitkurven nach Gl.(7) und Gl.(8).

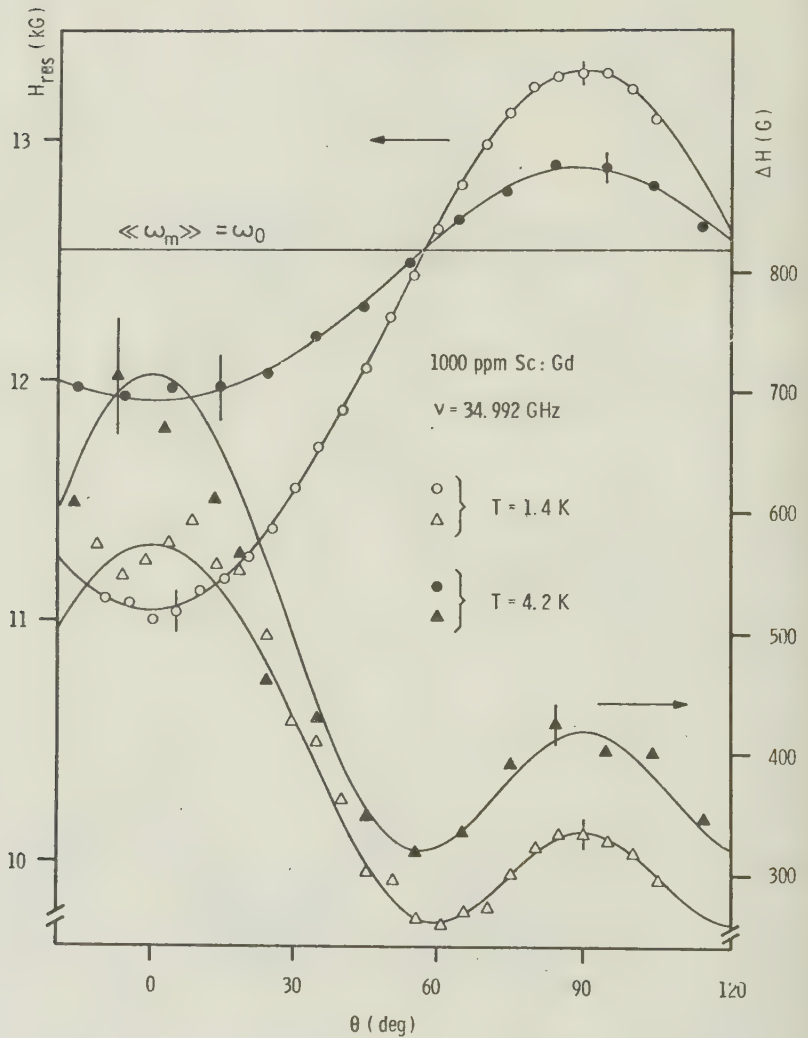


Abb.11: Winkelabhängigkeit des Resonanzfeldes und der Linienbreite für 1000 ppm Sc:Gd im Q-Band bei 1.4 K und 4.2 K. Die durchgezogenen Kurven sind die Fitkurven nach Gl.(7) und Gl.(8).

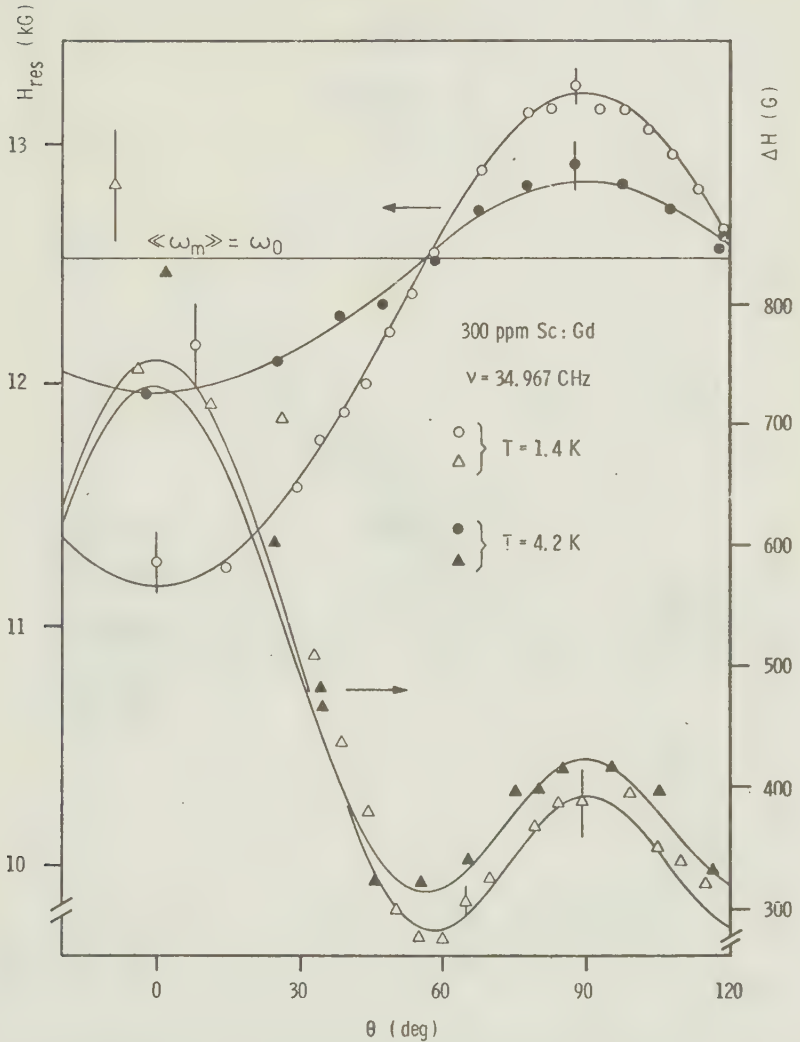


Abb.12: Winkelabhängigkeit des Resonanzfeldes und der Linienbreite für 300 ppm Sc:Gd im Q-Band bei 1.4 K und 4.2 K. Die durchgezogenen Kurven sind die Fitkurven nach Gl.(7) und Gl.(8).

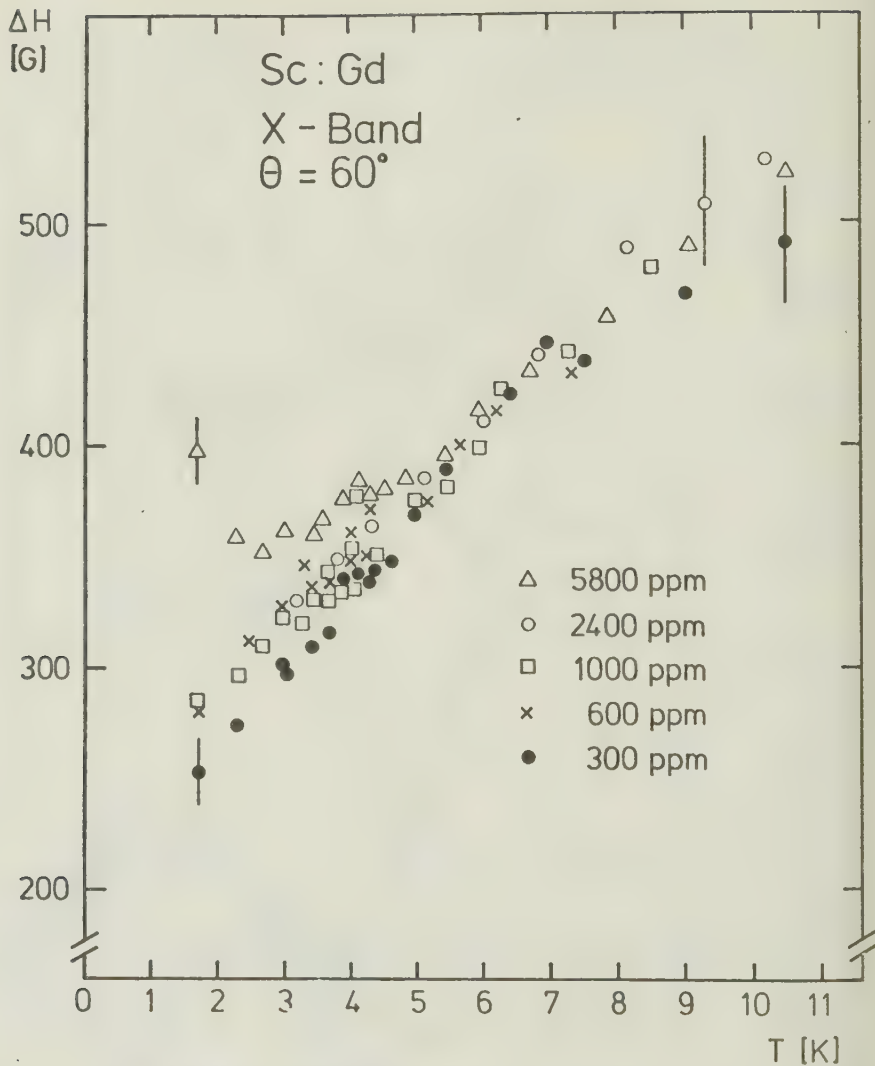


Abb. 13: Temperaturabhängigkeit der homogenen Linienbreite für Sc:Gd im X-Band und die Orientierung $\theta = 60^\circ$. Die Zunahme der Linienbreite für die 5800 ppm Probe bei tiefen Temperaturen ist auf Gd-Spin-Spin-WW zurückzuführen.

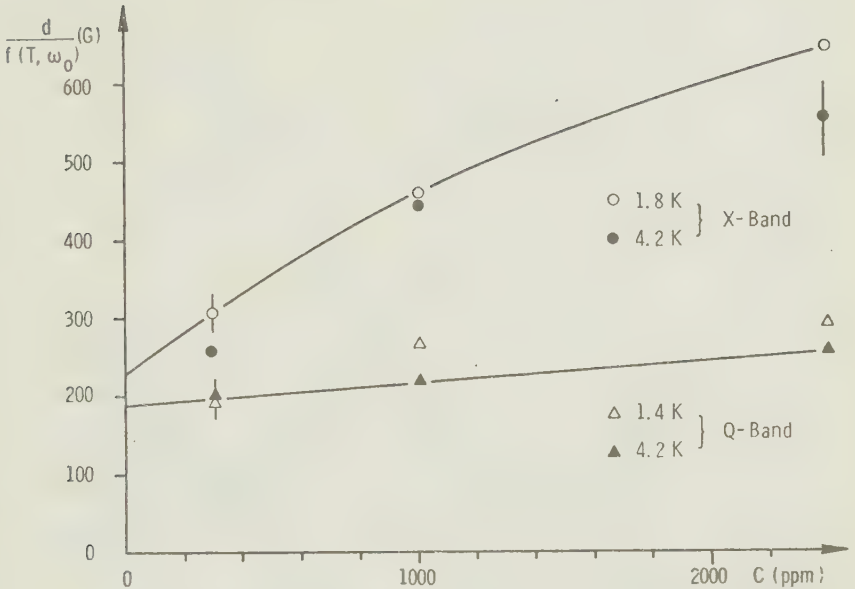


Abb.14a: Abhängigkeit des durch Gl.(27,27a) definierten "narrowing"-Parameters $d/f(T, \omega_0)$ von der Gd-Konzentration.

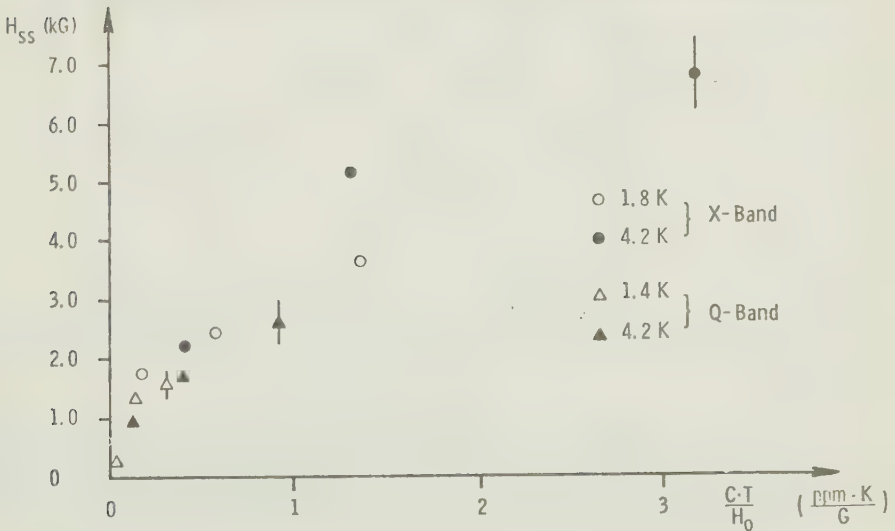


Abb.14b: Abhängigkeit des phänomenologischen Austauschfeldes H_{SS} von dem Parameter cT/H_0 .

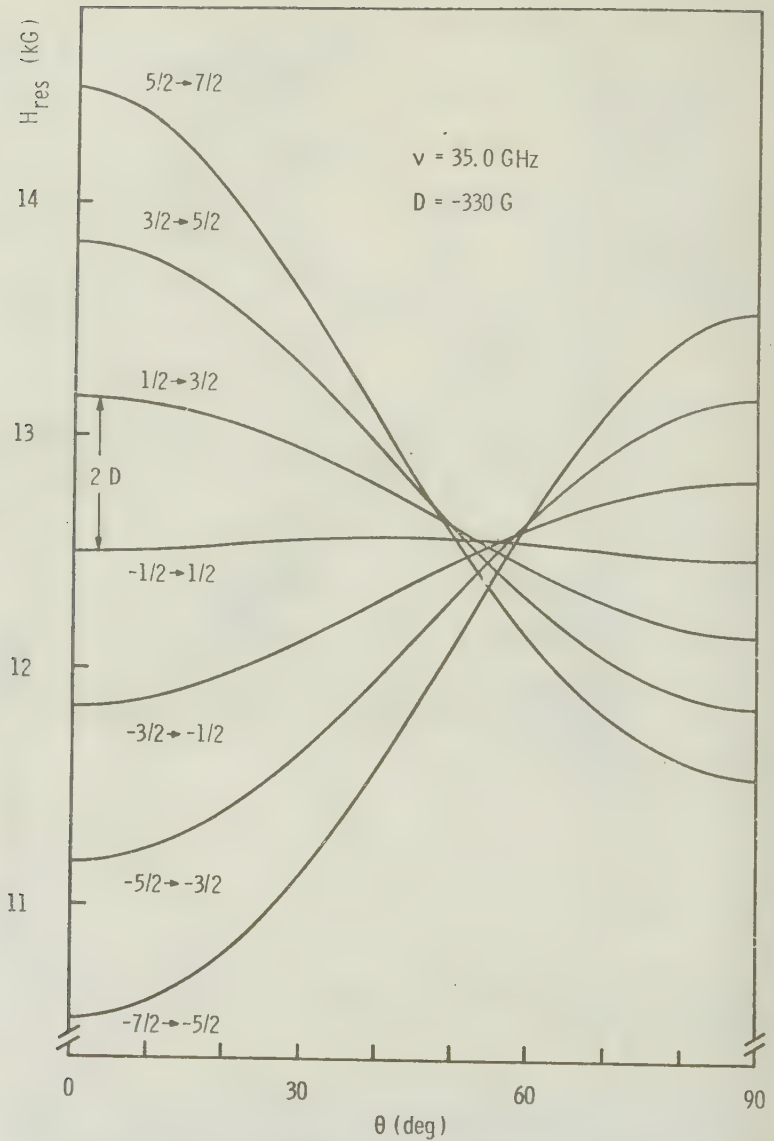


Abb.15: Winkelabhängigkeit der Resonanzfelder für die sieben FS-Übergänge des Gd^{3+} ($J=7/2$) im axialen KF, berechnet nach Gl.(17) für das Q-Band und $D=-330 \text{ G}$.

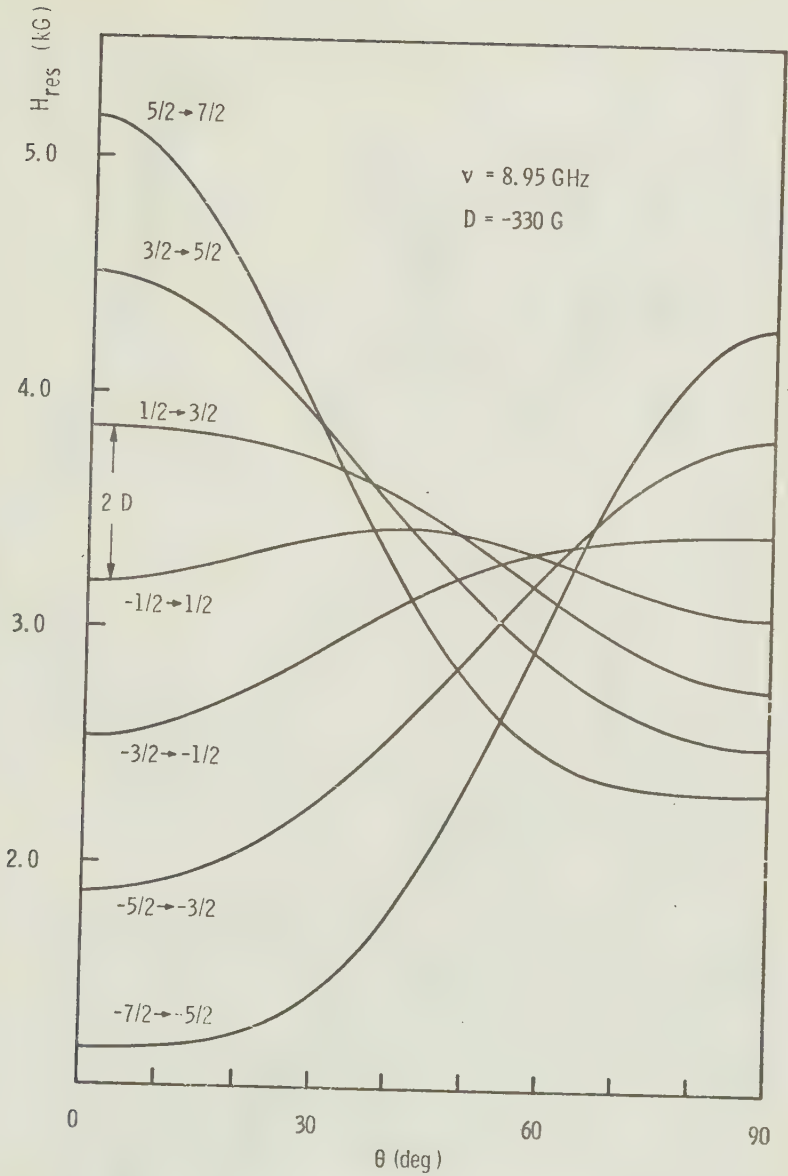


Abb.16: Winkelabhängigkeit der Resonanzfelder für die sieben FS-Übergänge des Gd^{3+} ($J=7/2$) im axialen KF, berechnet nach Gl.(17) für das X-Band und $D=-330 \text{ G}$.

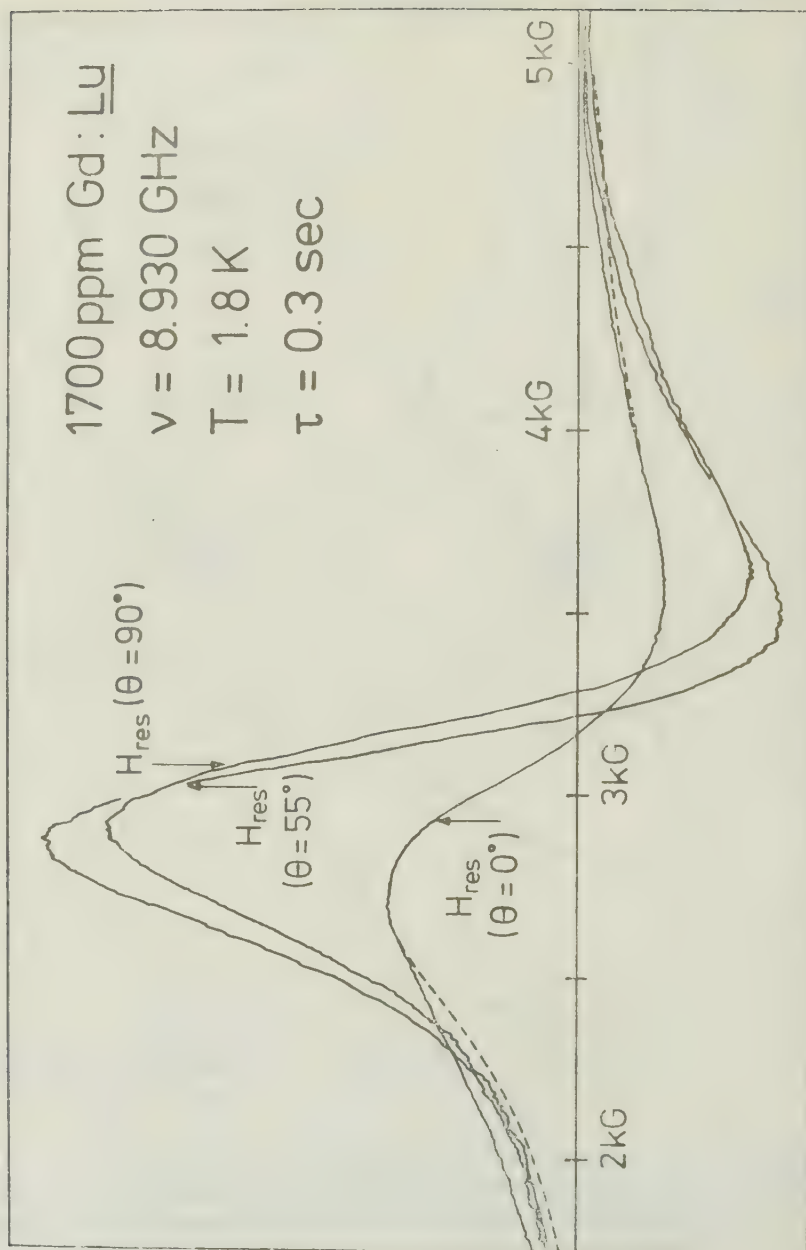


Abb. 17: X-Band ESR-Spektren für den 1700 ppm Lu:Gd-Einkristall bei $T=1.8 \text{ K}$ für drei verschiedene Kristallorientierungen. Die gestrichelte Kurve ist der Fit nach Gl. (25).

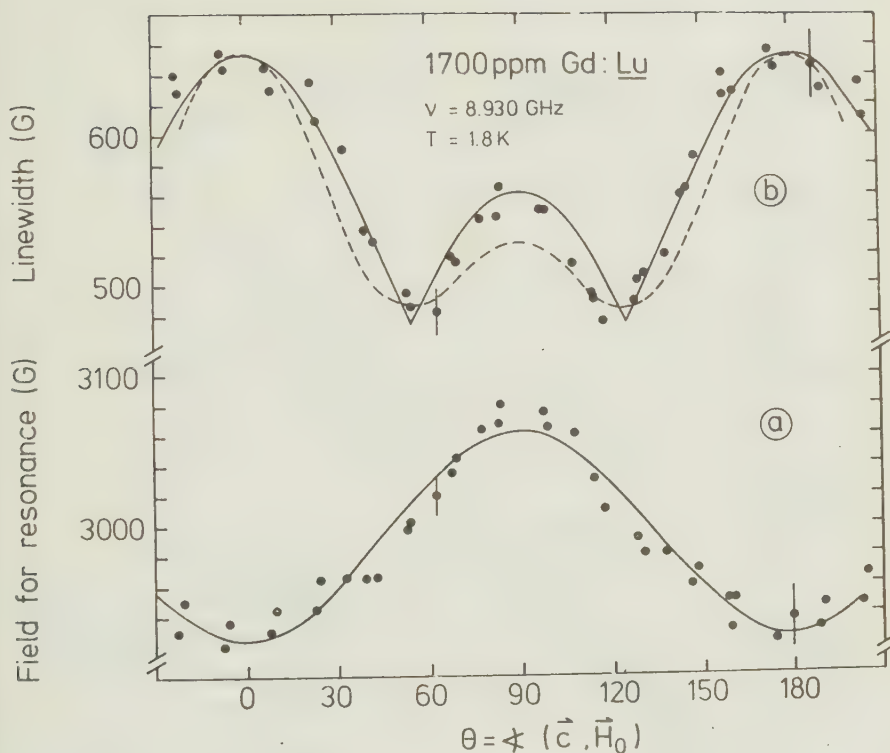


Abb.18: Winkelabhängigkeit des Resonanzfeldes (a) und der Linienbreite (b) für den 1700 ppm Lu:Gd-Einkristall im X-Band bei 1.8 K. Die Anpassung an die Resonanzfeldmeßwerte geschah nach Gl.(7) mit $D = -63 \text{ G}$. Die gestrichelte Fitkurve für die Linienbreiten wurde nach Gl.(8) für $|D| = 82 \text{ G}$ berechnet. Die durchgezogene Kurve ist die Wurzel aus dem 2. Moment für $|D| = 55 \text{ G}$.

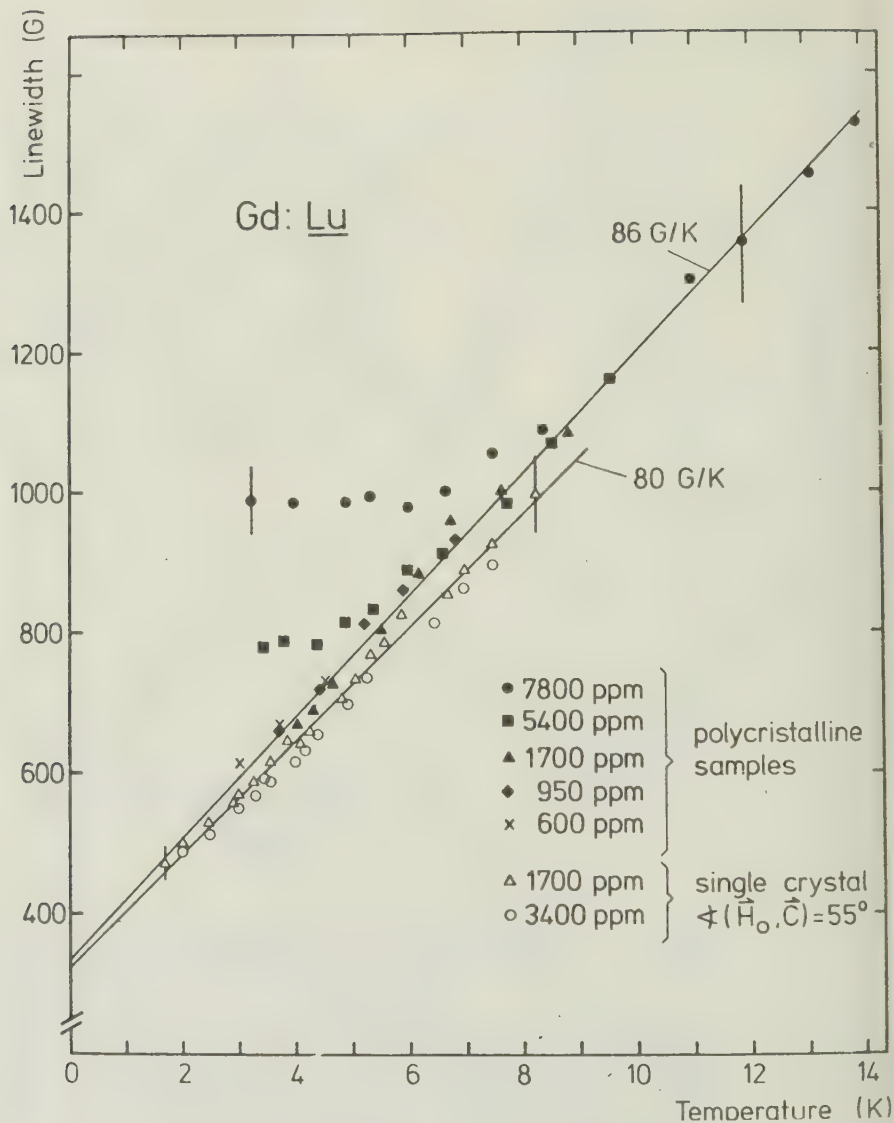


Abb.19: Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten für poly- und einkristalline Lu:Gd-Proben. Das Abweichen vom linearen Verhalten bei tiefen Temperaturen und hohen Konzentrationen ist auf Gd-Spin-Spin-WW zurückzuführen.

Literaturverzeichnis

- /1/ H. Hasegawa, Progr. Th. Phys. 21, 483 (59)
- /2/ D. Davidov, G. Doblon and D. Shaltiel, Phys. Rev. B3,
3651 (71)
D. Shaltiel, J.H. Wernick, H.J. Williams, and M. Peter,
Phys. Rev. 135, A1346 (64)
- /3/ M. Peter, D. Shaltiel, J.H. Wernick, H.J. Williams,
J.B. Mock, and R.C. Sherwood, Phys. Rev. 126, 1395 (62)
- /4/ U. Engel, K. Baberschke, G. Koopmann, S. Hufner, and
M. Wilhelm, Sol. State Comm. 12, 977 (73)
- /5/ S. Geschwind, G.E. Deblin, and J.H. Wernick, J. Appl.
Phys. 37, 1221 (66)
- /6/ G. Williams, L.L. Hirst, Phys. Rev. 185, 407 (69)
- /7/ H.C. Chow, Phys. Rev. 7, 3404 (73)
- /8/ E.P. Chock, R. Chui, D. Davidov, R. Orbach, D. Shaltiel,
and L.J. Tao, Phys. Rev. Lett. 27, 582 (71)
- /9/ D.A. Smith and G.P. Haberkern, J. Phys. F: Metal Phys. 3,
1480 (73)
- /10/ C.B.P. Finn, R. Orbach, and W.P. Wolf, Proc. Phys.Soc. 77,
261 (61)
- /11/ S.E. Barnes, Ph.D. Thesis, University of California (72)
S.E. Barnes, Phys. Rev. B9, 4789 (74)
- /12/ T. Plefka, Dissertation TH Darmstadt
T. Plefka, phys. stat. sol. (b) 45, K47 (71)
T. Plefka, phys. stat. sol. (b) 51, K113 (72)
T. Plefka, phys. stat. sol. (b) 55, 129 (73)

- /13/ D. Griffith and B.R. Coles, Phys. Rev. Lett. 16, 1093 (66)
- /14/ C.R. Burr and R. Orbach, Phys. Rev. Lett. 19, 1133 (67)
- /15/ G. Keller, H. Luft, and B. Elschner, Phys. Lett. A49, 273 (74)
- /16/ G. Keller (private Mitteilung)
- /17/ L.J. Tao, D. Davidov, R. Orbach, D. Shaltiel, and C.R. Burr, Phys. Rev. Lett. 26, 1483 (71)
- /18/ M.B. Salomon, Phys. Rev. Lett. 26, 704 (71)
- /19/ G. Weimann, Dissertation, TH Darmstadt (72)
B. Elschner and G. Weimann, Sol. State Comm. 9, 1935 (71)
G. Weimann and B. Elschner, Z. Physik 261, 85 (73)
- /20/ K. Baberschke and J. Nagel, zur Veröffentlichung in Phys. Rev. (76) angenommen
- /21/ P.H. Zimmermann, D. Davidov, R. Orbach, L.J. Tao, and J. Zitkova, Phys. Rev. B6, 2783 (72)
- /22/ R.A. Devine, D. Shaltiel, J.-M. Moret, J. Ortelli, W. Zingg, and M. Peter, Sol. State Comm. 11, 525 (72)
- /23/ R.A. Devine, J.-M. Moret, J. Ortelli, D. Shaltiel, W. Zingg, and M. Peter, Sol. State Comm. 10, 575 (72)
- /24/ R.A. Devine, W. Zingg, and J.-M. Moret, Sol. State Comm. 11, 233 (72)
- /25/ D. Davidov, C. Rettori, A. Dixon, K. Baberschke, and R. Orbach, Arch. Sc. Genève 27, 209 (74)
- /26/ D. Davidov and K. Baberschke, Phys. Lett. 51A, 144 (75)
- /27/ W. Zingg, H. Bill, J. Buttet, and M. Peter, Phys. Rev. Lett. 32, 1221 (74)

- /28/ D. Davidov, E. Bucher, L.W. Rupp Jr., L.D. Longinotti, and C. Rettori, Phys. Rev. B9, 2879 (74)
- /29/ P. Urban, B. Elschner, G. Sperlich, and G. Schön, Phys. Lett. A49, 418 (74)
- /30/ P. Urban, D. Davidov, B. Elschner, T. Plefka, and G. Sperlich, Phys. Rev. B12, 72 (75)
- /31/ B. Elschner, H. Luft, and W. Schäfer, Proceedings of the Conference of Haute-Nendaz, 105 (73)
- /32/ R.J. Elliott in: "Magnetism Vol. IIA", Edt. by T. Rado and H. Suhl, Academic Press, New York (65)
- /33/ P. Touborg and J. Høg, Phys. Rev. Lett. 33, 775 (74)
P. Touborg and J. Høg, Phys. Rev. B11, 2660 (75)
J. Høg and P. Touborg, Phys. Rev. B11, 520 (75)
- /34/ F.Y. Fradin, Phys. Rev. Lett. 26, 1033 (71)
F.Y. Fradin, Phys. Rev. B5, 1119 (72)
- /35/ J.W. Ross, F.Y. Fradin, L.L. Isaacs, and P.J. Lam, Phys. Rev. 183, 645 (69)
- /36/ L.L. Isaacs, D.J. Lam, and F.Y. Fradin, J. Appl. Phys. 42, 1458 (71)
- /37/ A.M. Harris, J. Popplewell, and R.S. Tebble, Proc. Phys. Soc. 85, 513 (65)
- /38/ A. Abragam and B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Oxford U.P., Oxford U.K.
 - a) siehe S. 338 und S. 864-872
 - b) siehe S. 157
 - c) siehe S. 288

- /39/ T. Moriya, Journ. Phys. Soc. Jap. 18, 546 (63)
- /40/ R.W. Shaw and W.W. Warren, Phys. Rev. B3, 1562 (71)
- /41/ J. Zittkova-Wilcox, Phys. Rev. B7, 5203 (73)
- /42/ H.E. Nigh, J. Appl. Phys. 34, 5523 (63)
- /43/ K.A. McEwen and P. Touborg, J. Phys. F: Metal Phys. 3, 1903 (73)
- /44/ Kelly and Groves, Crystallography and Crystal Defects, J.W. Arrowsmith Ltd. England (70)
- /45/ W.E. Gardner, J. Penfold, and M.A. Taylor, Proc. Phys. Soc. 85, 963 (65)
- /46/ G. Koopmann, Dissertation FU Berlin (75)
G. Koopmann, K. Baberschke, and S. Hüfner, Phys. Lett. 50A, 4076 (75)
- /47/ A. Narath in: Hyperfine Interactions, ed. by Freeman and Frankel, Academic Press, New York, 347 (67)
- /48/ Landolt-Bornstein, Atome und Ionen, Hrg. A. Eucken und K.H. Hellwege (Berlin 1950), Bd. 1, S. 398
- /49/ V.I. Chechernikov, Soviet Phys. -JETP 17, 265 (63)
- /50/ R.A. Anderson, W.E. Gardner, and J. Penfold, in:
"Proceedings of the International Conference on Magnetism"
Nottingham, England, p. 186 (64)
(Inst. of Phys. and Phys. Soc., London, England, 1965)
- /51/ W.L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331 (68)
- /52/ K.A. Gschneidner, Solid State Phys. 16, 275 (64)
- /53/ F.J. Dyson, Phys. Rev. 98, 549 (55)

- /54/ G. Feher and A.F. Kip, Phys. Rev. 98, 337 (55)
- /55/ H. Hacker, R. Gupta, and M.K. Shepard, phys. stat. sol.
(a) 9, 601 (72)
- /56/ K.H. Schmidt, W. Schäfer, G. Keller, and B. Elschner,
Phys. Lett. A38, 201 (72)
K.H. Schmidt, Z. Naturforschung 27a, 191 (72)
- /57/ C. Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik", S. 596,
Oldenburg Verlag München, 1968
- /58/ S.E. Barnes, J. Dupraz, R. Orbach, J. Appl. Phys. 42,
1659 (71)
- /59/ D. Davidov, R. Orbach, C. Rettori, D. Shaltiel, L.J. Tao,
and B. Ricks, Phys. Rev. B5, 1711 (72)
- /60/ R.G. Barnes, S. Borsa, S.L. Segel, and D.R. Torgeson,
Phys. Rev. 137, A1828 (65)
- /61/ B.G. Wybourne, Phys. Rev. 148, 317 (66)
- /62/ F.W. de Wette, Phys. Rev. 123, 103 (61)
- /63/ D.J. Newman and W. Urban, Advances in Physics, Vol. 14,
(75)
- /64/ W. Low, in: "Progress in the Science and Technology of
the Rare Earths", Vol. 2. S. 125, Ed. by Le Roy Eyring,
Pergamon Press, Oxford (66)
- /65/ K. Yosida, Phys. Rev. 106, 893 (57)
- /66/ J. Korrynga, Physica 16, 601 (507)
- /67/ A. Overhauser, Phys. Rev. 89, 689 (53)
- /68/ B.R. Judd, Proc. Phys. Soc. A69, 157 (56)
- /69/ D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker,
Band I, Springer Verlag Berlin (67)
- /70/ D. Wohlleben, Phys. Rev. Lett. 21, 1343 (68)

Am Schluß dieser Arbeit möchte ich allen Mitgliedern der "Metallgruppe", die durch ihre theoretische und praktische Mitwirkung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, und insbesondere auch Herrn Prof. S.Hüfner, meinen Dank aussprechen.

Die Arbeit wurde am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin durchgeführt und unterstützt mit Sach- und Personalmitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 161.

Lebenslauf

Name:	Johannes Nagel
Geburtstag, -ort:	8.4.1944 in Klessengrund Kreis Glatz
Familienstand:	verheiratet seit Mai 1971
Schule:	ab Oktober 1951 Besuch der Rudolf-Steiner-Schule Berlin. März 1963 Abschluß der Schulzeit mit der Reifeprüfung
Studium:	Wintersemester 1964/65 Beginn des Physikstudiums an der Freien Universität Berlin. Mai 1967 Vordiplom in Physik. November 1969 Beginn der Diplomarbeit mit dem Thema "Mössbauereffekt am Fe^{57} in $\text{Ni}_{75-x}\text{Ga}_{25}\text{Fe}_x$ " am IV. Physikalischen Institut. November 1971 Diplom in Physik. Danach Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der WE 1A und Beginn der Doktorarbeit in der von Dr. Klaus Baberschke geleiteten Arbeitsgruppe "ESR an magnetischen Momenten in Metallen".

